

N° d'ordre : 2599

THESE

présentée
pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

École doctorale : **Mécanique, Energétique, Génie Civil, Procédés**

Spécialité : **Energétique et Transferts**

Par

M. Raphaël Mesnier

Étude des liens entre la texture et les propriétés de
diffusion de molécules modèles dans des milieux
poreux bimodaux

Soutenue le 13 mars 2008 devant le jury composé de :

M.	Christian JALLUT	Président
M.	Michel QUINTARD	Directeur de thèse
M.	Jean-Pierre KORB	Rapporteur
Mme	Marie-Odile SIMONNOT	Rapporteur
M.	Loïc SORBIER	Membre

A mes parents qui ont toujours été là pour moi,

A mes sœurs,

A Agathe et Hector.

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés à l'IFP-Lyon, dans la direction Physique et Analyse. Je remercie monsieur Pierre Beccat, directeur de cette direction de recherche, de m'avoir accueilli dans ses locaux ainsi que monsieur Thierry Becue, son successeur.

Ce sujet de thèse a été proposé par monsieur Loïc Sorbier, ingénieur de recherche à l'IFP. Loïc a eu également la charge (et quelle charge !) de m'encadrer. Je tiens à rendre hommage à ses qualités de pédagogue et à sa patience face au disciple (qui n'avait de discipliné que le nom) que je fus. Je le remercie sincèrement pour son soutien sans faille lors des périodes de doute qui coïncidaient, hasard curieux de la vie, aux périodes de rédaction. J'en profite pour avoir une pensée pour la sympathique équipe de microscopie.

Merci à monsieur Michel Quintard, directeur de recherche à l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse, d'avoir accepté de diriger cette thèse. Michel a su, malgré la distance, être un directeur disponible. Qu'il soit assuré ici de toute ma gratitude.

J'adresse mes remerciements à monsieur Christian Jallut du Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés de Lyon, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. Merci à madame Marie-Odile Simonnot du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique de Nancy et monsieur Jean-Pierre Korb du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de Palaiseau, d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse et d'avoir participé à mon jury de thèse.

Lors de cette thèse, j'ai été amené à travailler avec différents laboratoires de l'IFP, où j'ai toujours été bien reçu. Je remercie monsieur Didier Espinat d'avoir pris du temps pour suivre ma thèse. Merci à monsieur Denis Guillaume pour ses conseils en matière de catalyseur. Merci à monsieur Camille Schlitter pour ses explications sur les caractérisations de la porosité des matériaux. Je tiens à remercier tout particulièrement monsieur Loïc Barré pour les expériences en diffusion de neutron qu'il a gentiment réalisées. Mes remerciements vont également à Monsieur Serge Gautier pour avoir pris du temps pour suivre ma thèse et apporter un regard critique, notamment sur les expériences de RMN. J'ai passé beaucoup de temps sur les manips de RMN-GCP et monopolisé le fameux « 400 » que l'on m'a généreusement permis d'utiliser. Je tiens à remercier toute l'équipe du laboratoire de RMN-IR : Emmanuelle, Anne-Agathe, Laurent, Mathieu et Emmanuel, le dernier venu... merci pour leur aide. Ils savent faire un travail sérieux dans la joie et la bonne humeur ce qui est très appréciable. Merci aussi à Frédéric qui m'a beaucoup aidé pour la RMN-GCP. J'ai aussi passé beaucoup de temps dans le laboratoire de spectrométrie UV. Merci à Hélène, Hanan, Michel, Guy, Sophie, et surtout à David pour m'avoir formé et avoir répondu à toutes mes questions. Merci à Jamila et Florence pour leur réactivité.

Dans toute aventure le choix des compagnons de route est primordial. Il est vrai que je ne les ai pas choisis, mais je dois avouer que j'ai été gâté. A commencer par Anne qui m'a accueilli dans son bureau. Au cours de ces trois années, j'ai partagé avec Anne bien plus qu'un bureau, je la remercie pour sa présence dans les bons et les moins bons moments et même si elle s'est exilée au Havre, je veux l'assurer de mon amitié. Puis est arrivé Pierre, transfuge de Rueil... Pierre a été un compagnon de discussion hautement culturel durant les quelques pauses cafés-clopes pour l'un, et café-café pour l'autre, merci de sa présence. Enfin, est arrivé François, ce qui fut le point de départ d'une colocation sympathique. Merci à François pour les bons moments partagés. Je veux aussi remercier Bénédicte et Pierre pour leur soutien et les bons moments passés en leurs compagnies. J'ai une pensée pour les nombreux stagiaires, CDD, et postdoc qui se succédèrent et qui furent de bons camarades : Aline, Alice, Virginie, Abdoul, Kader, ...

J'ai passé d'excellents moments en compagnie de personnes que je tiens à remercier pour leur soutien au quotidien, merci à Jérémie, Isabelle C., Christophe R., Isabelle M., Nancy, Sylvie, Lyes, Frédérique, Agnès, Christophe P., Corinne, Philippe.

Un grand merci à Christelle pour les bons moments passés et pour ses bons conseils et ses petits restaurants. Un grand merci également à Tiziana, pour sa bonne humeur et son soutien.

Je tiens à remercier particulièrement, sincèrement, vivement... et encore beaucoup d'autre-ment, Bernadette, sans qui ces trois années n'aurait pas été aussi agréables. Merci pour m'avoir aidé à traverser les affres de la thèse. Je dois te remercier pour tellement de choses que la liste serait longue et fastidieuse, je n'aurai donc qu'un mot : mercis (je suis sur que l'amoureuse du français que tu es appréciera la nuance... tes efforts grammaticaux n'ont pas été (que) peines perdues) ; mercis que tu dois partager avec Anne. Mercis à vous deux pour tous ces bons souvenirs. Je me dois à ce moment d'avoir une pensée émue pour les nombreuses bouteilles de vin blanc sacrifiées sur l'autel de la convivialité...

Transition parfaite pour remercier mes amis hors IFP, qui ont supporté mes com-plaintes (certaines mauvaises langues seraient même peut être tentées de mettre cette phrase au présent... ce ne serait que pure calomnie....). Merci à Aurélie et Nibbles pour les moments de détente passés en leur compagnie. Merci à Alex, Squallou, pour leur amitié inconditionnelle (et vous seuls pouvez prendre la mesure de ce terme...). Merci à ma Marielou qui malgré la distance a su être là dans les moments difficiles et aussi pour des moments meilleurs. Merci à Florence, qui malgré le peu de distance qui nous séparait m'a gardé comme ami (c'est un exploit) et m'a soutenu (et supporté) si souvent. Merci à Antoine qui a passé de longs moments pendu au téléphone à écouter (toujours) les mêmes histoires et les mêmes doutes.

Enfin je tiens à terminer en remerciant ma famille, sans qui je n'y serais jamais arrivé. D'abord merci à mes parents pour avoir toujours été présents pour moi (et pas seulement pour la thèse), je veux ici les assurer de ma reconnaissance et de mon affection sincère. Merci à mes deux merveilleuses sœurs pour leur soutien.

Résumé

Nous avons cherché à établir un lien entre le transport de molécules sondes dans des catalyseurs bimodaux d'hydrotraitement et les paramètres texturaux de ces milieux poreux. Les coefficients de diffusion des molécules ont été mesurés dans les macropores et dans les domaines mésoporeux par RMN à gradient de champ pulsé, deux régimes de diffusion ont été mis en évidence. Les isothermes d'adsorption non linéaire ont été mesurées. Deux modèles de diffusion-adsorption ont été construits en utilisant la théorie du changement d'échelle : un modèle à simulation directe et un modèle équilibre local. L'ajustement des courbes simulées aux courbes expérimentales de cinétique de diffusion en colonne permet de déterminer les paramètres d'adsorption et le coefficient de diffusion effectif dans le domaine mésoporeux. Ces paramètres sont en accord avec les mesures RMN et les isothermes. Nous avons montré que ces systèmes avaient le même comportement qu'un milieu homogène.

Mots clés : Milieux poreux, bimodal, diffusion, RMN à gradient de champs pulsé, polystyrène, adsorption, homogénéisation

Summary

LINK BETWEEN THE TEXTURE AND THE DIFFUSION PROPERTIES OF PROBE MOLECULES IN BIPOROUS MEDIA

The aim of this work is to understand the link between transport properties of large probe molecules and the texture of biporous (meso and macroporous) catalysts. Diffusion coefficients in porous media are measured by pulsed field gradient NMR. This technique allows us to determine two diffusion coefficients: one in the macroporosity and another in the mesoporosity. Two models are built by using a volume averaging technique : a direct simulation model and a local equilibrium model. The non linear adsorption isotherms of probe molecules are measured. Simulations are compared with

experimental data obtained by measuring the decrease of the concentration of probe molecules in a solution in contact with a biporous support. The obtained effective diffusion coefficient in the mesoporous phase and the adsorption parameters are in good agreement with previous NMR and isotherms measurements. We show that this kind of system behaves as a homogeneous medium.

Keywords : Biporous structure, diffusion, RMN-PFG, polystyrene, adsorption, volume averaging technique

Cette thèse a été préparée à :

IFP_Lyon

Direction Physique et Analyse,

BP.3

69360 SOLAIZE

FRANCE

Le 13 mars 2008

R. Mesnier

Table des matières

Remerciements	3
Résumé	5
Summary	5
Table des matières	7
Introduction	11
 I. CARACTERISATION EXPERIMENTALE DU TRANSPORT DANS LES GRAINS	 17
I-A. Systèmes étudiés	17
I-A-1. Solvants	17
I-A-2. Molécules modèles	18
I-A-2-a. Mesure du rayon de giration.....	20
I-A-2-b. Évaluation du rayon de giration	22
I-A-3. Milieux poreux	23
I-A-3-a. Généralités sur les milieux poreux	23
I-A-3-b. Caractéristiques des milieux poreux étudiés	24
i. Traitements thermiques	24
ii. Adsorption désorption d'azote.....	25
iii. Porosimétrie au mercure	27
iv. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	29
v. Diffraction des rayons X (DRX)	31
I-A-3-c. Conclusion sur la caractérisation.....	32
I-B. Mesure de coefficient de diffusion par Résonance Magnétique à Gradient de Champ Pulsé (RMN-GCP)	33
I-B-1. Principe de la résonance magnétique nucléaire	33
I-B-2. Mesure et détermination des temps de relaxations	36
I-B-2-a. Mesure de T_1 par la technique d'inversion récupération	37
I-B-2-b. Mesure de T_2 par la technique CPMG.....	37
I-B-3. Principe de la RMN-GCP	38
I-B-3-a. Cas où les molécules ne diffusent pas	39
I-B-3-b. Cas où les molécules diffusent	40
I-B-4. Cas des milieux bimodaux.....	42
I-B-5. Les séquences RMN-GCP	43
I-B-5-a. Pulsed Gradient Spin Echo (PGSE).....	43
I-B-5-b. Pulsed Gradient STimulated Echo (PGSTE).....	44
I-B-5-c. Pulsed Gradient STimulated Echo BiPolar (PGSTEBP).....	45
I-B-6. Appareillage et préparation des échantillons	46
I-B-6-a. Appareillage	46
I-B-6-b. Préparation des échantillons.....	47
I-B-7. Résultats expérimentaux.....	48
I-B-7-a. Validation de la méthode de mesure des T_1	49
I-B-7-b. Molécules modèles dans les solvants libres	49

vi. Cas de l'anthracène.....	50
vii. Cas du PS ₀	53
viii. Cas du PS ₁	55
ix. Cas du PS ₂	56
x. Conclusion sur la RMN-GCP en liquide non contraint.....	57
I-B-7-c. Polystyrènes dans les supports de catalyseur.....	58
xi. Résultats expérimentaux	59
xii. Exploitations.....	64
xiii. Conclusions sur la RMN-GCP en milieux poreux	67
I-C. Adsorption.....	67
I-C-1. Isothermes d'adsorption	68
I-C-1-a. Définition.....	68
I-C-1-b. Isotherme de Langmuir	68
I-C-1-c. Adsorption des polymères	71
I-C-2. Isothermes de nos molécules sondes	72
I-C-2-a. Protocole.....	72
I-C-2-b. Influence de la filtration	73
I-C-2-c. Résultats	73
I-D. Conclusions.....	76
II. MODELISATION.....	79
II-A. Notion sur le changement d'échelle.....	79
II-A-1. Milieu homogène et milieu hétérogène.....	79
II-A-2. Échelles d'observations.....	79
II-A-3. Principe du changement d'échelle	80
II-A-4. Les méthodes déterministes	81
II-B. Modèle de simulation directe à l'échelle des macropores.....	82
II-B-1. Homogénéisation du domaine mésoporeux.....	83
II-B-2. Description du modèle à l'échelle des macropores.....	88
II-B-3. Implémentation numérique du modèle à l'échelle des macropores	89
II-B-3-a. Généralités.....	89
II-B-3-b. Détermination du diamètre équivalent cylindre pour le support trilobe	90
II-B-3-c. Résolution du problème de la discontinuité initiale	92
II-B-4. Étude paramétrique	93
II-B-4-a. Sensibilité aux paramètres d'adsorption	93
II-B-4-b. Sensibilité aux coefficients de diffusion	95
II-B-5. Bilan matière	96
II-B-6. Champs de concentration	96
II-C. Modèle macroporeux équilibre local	98
II-D. Modèle mixte à l'échelle des macropores	100
II-E. Conclusions.....	104

III. INTERPRETATION DES EXPERIENCES DE CINETIQUE DE DIFFUSION	105
III-A. Dispositifs expérimentaux.....	105
III-A-1. Mesures en <i>batch</i>	106
III-A-2. Mesures en colonne	106
III-B. Simulation en <i>batch</i> : choix du dispositif expérimental	107
III-C. Courbes de cinétique de diffusion	108
III-D. Simulation des expériences de cinétique.....	110
III-E. Discussion sur les modèles	112
III-E-1-a. Paramètres d'adsorption K_L et q_m	112
III-E-1-b. Coefficients de diffusion.....	113
III-F. Comparaison des coefficients de diffusion obtenu par simulation et par RMN-GCP	115
III-G. Conclusions	116
 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	 117
Bibliographie.....	119
ANNEXE I	131
ANNEXE II.....	132
ANNEXE III	133

Introduction

La maîtrise des procédés d'hydrotraitement des résidus devient un enjeu stratégique majeur pour les raffineurs du fait de trois facteurs. Premièrement, les bruts à raffiner sont de plus en plus lourds ce qui se traduit par une diminution de leur degré A.P.I.¹. Or, la demande mondiale a évolué depuis les années 70. En effet, la part de fioul lourd n'a cessé de diminuer à cause de la tertiarisation

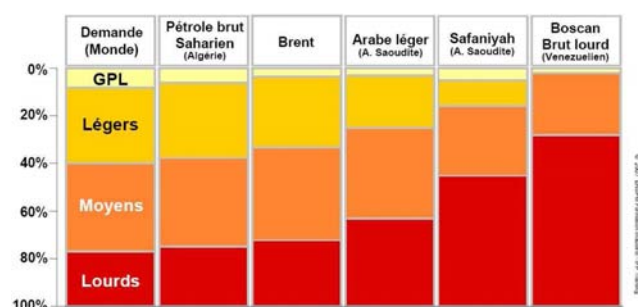


Figure 1 : Rendement de différents pétroles bruts

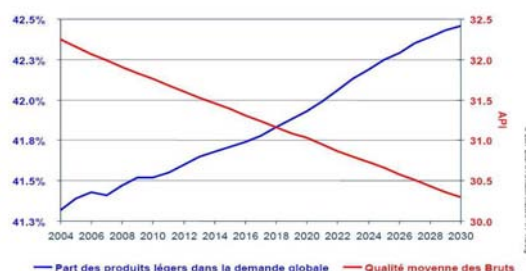


Figure 2 : Evolution de la qualité des bruts et de la demande en légers

des industries des pays de l'OCDE et de leur volonté de diversifier leur bouquet énergétique depuis le premier choc pétrolier. Dans le même temps, le transport routier s'est largement développé, augmentant le besoin en carburants que l'on ne peut pas aujourd'hui substituer. Le rendement des bruts dits lourds (Figure 1) crée un déficit entre la demande en produits intermédiaires et légers et leur

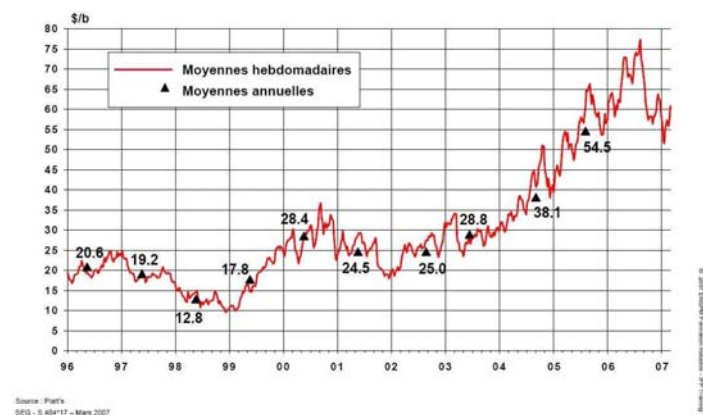


Figure 2 : Evolution du prix du Brent

d'hydroconversion de plus en plus rentables.

¹ degré A.P.I. : Repère de la densité des pétroles bruts utilisé pour le négoce

Les résidus sont issus du fond d'une colonne de distillation. Ils sont composés, entre autres, d'asphaltènes qui sont de grosses molécules polyaromatiques ayant une structure chimique mal définie et des propriétés physico-chimiques difficiles à caractériser [Strausz 2002]. Cette fraction contient une grande quantité d'hétéroatomes que l'on désire éliminer, en particulier les métaux (principalement nickel et vanadium) qui empoisonnent les catalyseurs. Pour ce faire, les raffineurs utilisent des procédés d'hydrotraitements mettant en jeux des catalyseurs hétérogènes.

Lors d'une réaction en catalyse hétérogène, on peut distinguer cinq étapes (si l'on néglige le transfert externe) (Figure 3) :

- diffusion du réactif vers le site actif
- adsorption
- réaction chimique
- désorption
- diffusion du produit vers l'extérieur du catalyseur

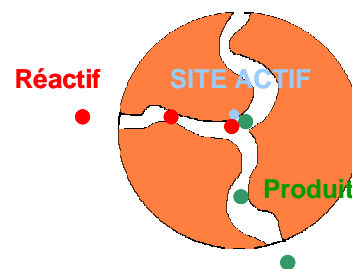


Figure 3 : Représentation de la diffusion dans un catalyseur

Le but d'un industriel utilisant un procédé catalytique est en général d'accélérer la conversion de son réactif. Pour ce faire, il doit optimiser un certain nombre de paramètres comme le temps de diffusion à l'intérieur du catalyseur afin d'utiliser toute la surface active de celui-ci ou de contrôler la sélectivité de la réaction. En effet, si la réaction chimique est très rapide devant le temps de diffusion, seule une partie du catalyseur sera utilisée, on dit que la diffusion est limitante. Ce cas se présente lorsque la géométrie du milieu poreux rend la diffusion de la molécule difficile, quand le diamètre du grain de catalyseur est grand ou encore lorsque la réaction est très rapide. Dans le cas de la déméallation des résidus c'est la taille des asphaltènes qui est problématique. En effet, plus une molécule est grosse, plus elle diffuse lentement. De nombreux travaux ont été effectués sur la diffusion d'asphaltènes dans les catalyseurs, mais leur polydispersité rend les résultats difficiles à interpréter.

Le catalyseur idéal pour l'hydrodéméallation est un catalyseur ayant une grande surface spécifique, ceci afin d'avoir un grand nombre de sites actifs, un grand volume poreux, afin de pouvoir piéger une grande quantité de métaux et un grand diamètre de pore pour faciliter la diffusion des grosses molécules. Si l'on prend un catalyseur monomodal (i.e., ayant une distribution de ses diamètres de pore centrée sur une valeur), on doit trouver un optimum pour le diamètre des pores. En effet, plus le diamètre des pores est grand, meilleure est l'accessibilité mais plus la surface spécifique est petite. Industriellement, on utilise des catalyseurs bimodaux, c'est-à-dire possédant deux échelles de porosité. Leurs distributions en tailles de pores présentent deux maximums, ce qui permet d'allier une grande surface spécifique, une bonne accessibilité aux sites actifs et un grand volume poreux.

Ces catalyseurs bimodaux sont placés dans des colonnes sous forme de lit (fluidisé ou fixe). Que ce soit donc au laboratoire ou en industrie, un lit catalytique est un système multiéchelle. Dans cette étude, il est important de bien visualiser les différentes échelles d'observations. Nous avons tout d'abord un lit d'extrudés. Ces extrudés, comme nous l'avons dit, possèdent deux échelles de porosité, la macroporosité et la mésoporosité. La macroporosité irrigue les domaines mésoporeux formés de plaquettes d'alumine séparées par des mésopores (Figure 4).

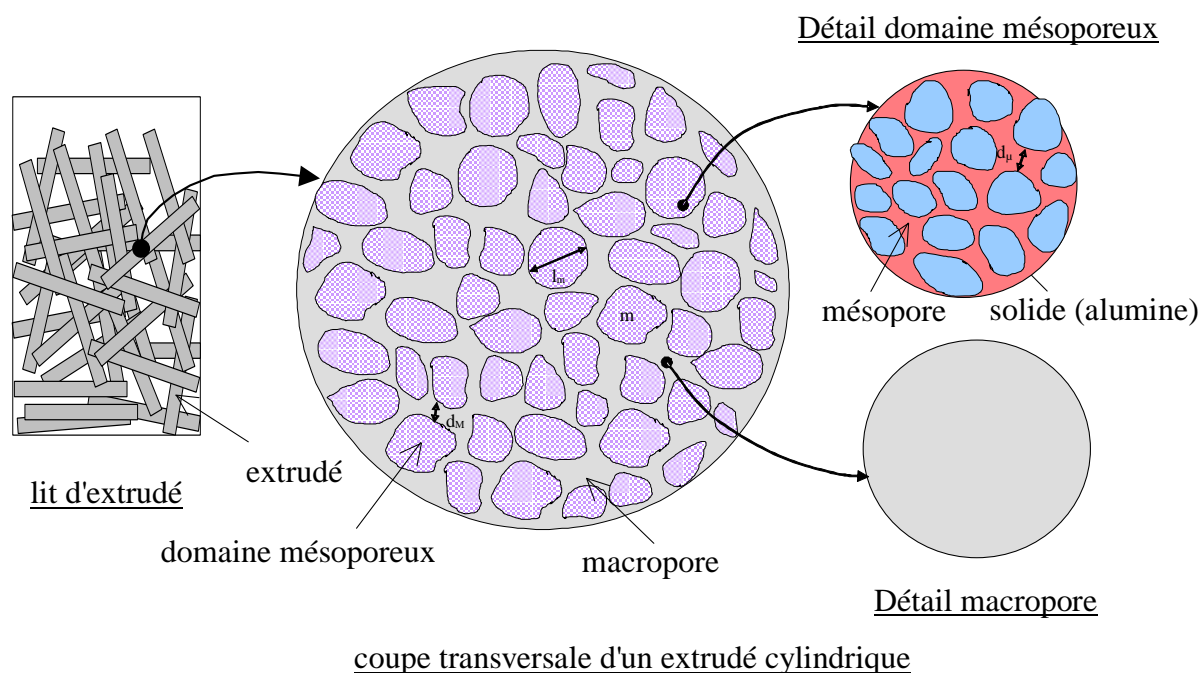


Figure 4 : Schéma des différentes échelles du problème

Pour résumer, la qualité d'un catalyseur d'hydrotraitement est liée à sa texture qui contrôle les propriétés de transport dans ce catalyseur. Partant de là, un fabricant de catalyseur doit, premièrement, connaître les paramètres texturaux influençant les performances de son catalyseur, deuxièmement, pouvoir caractériser ces paramètres, et troisièmement, déterminer leur optimum.

Le but de ce travail de thèse est de comprendre la relation texture – transport dans ces milieux bimodaux. Pour simplifier le problème nous étudierons uniquement les propriétés de transport (i.e. nous ne considérerons pas la réaction chimique). Nous utiliserons différentes molécules sondes de taille et de chimie mieux définies que celles des asphaltènes. Nous caractériserons la texture des catalyseurs par les techniques classiques. Puis, nous chercherons à mesurer les coefficients de diffusion des molécules sondes dans ces solides. Enfin, nous tenterons d'établir un lien entre la taille des molécules sondes, la texture des solides et les propriétés de transport de ces molécules sondes dans ces solides.

Le transport, dans ce type de support, se fait par diffusion. La diffusion peut être définie comme la migration d'une espèce sous le seul effet de l'agitation thermique. La migration peut aussi avoir lieu sous l'effet d'une force, par exemple une force électrostatique dans le cas d'espèces chargées, ou bien d'une « force chimique » ; dans ce cas, la diffusion se superpose et se combine à cette migration.

A l'équilibre thermodynamique, le déplacement brownien des particules est caractérisé par une constante de diffusion désignée par le terme de coefficient d'autodiffusion. Au voisinage de l'équilibre, la thermodynamique des processus irréversibles stipule une proportionnalité directe entre le déplacement d'une entité et la force agissante qui lui est associée. Dans le cas de la diffusion de matière, la force agissante est le gradient de potentiel chimique (assimilé au gradient de concentration en solution diluée) et le coefficient de proportionnalité est appelé coefficient de diffusion de transport. Cette approche a été formalisée par Fick en 1855. Il est nécessaire de distinguer les deux phénomènes liés à la diffusion.

Mouvement brownien

Le mouvement brownien a été découvert en 1827 par le botaniste Robert Brown. Le mouvement brownien peut être défini comme le mouvement désordonné des atomes, des molécules ou des particules, créé par l'agitation thermique. Le mouvement est dû aux collisions des particules avec celles du fluide. Les chocs entre molécules font varier les vitesses, ces vitesses peuvent prendre des valeurs très petites ou très grandes, la vitesse moyenne étant proportionnelle à la température. Ces chocs successifs contribuent à augmenter le désordre apparent, si l'on prend une molécule au hasard on a la même probabilité qu'elle se déplace dans toutes les directions, et sur un grand nombre de particules (à l'échelle macroscopique), les quantités de mouvement se compensent. La théorie atomique du mouvement brownien a été établie par Einstein, elle comporte deux parties. La première établit une équation de la diffusion d'une particule brownienne en suspension dans un milieu fluide. La seconde partie relie la vitesse mesurable de la diffusion de la particule à d'autres quantités physiques (nombre d'Avogadro N_A et constante des gaz parfaits R). Pour ce faire, Einstein adopte un point de vue probabiliste afin de décrire les trajectoires browniennes et renonce aux concepts faisant intervenir la vitesse et la mécanique. En introduisant la densité de probabilité de trouver la particule brownienne en un point à un temps donné, il montre que cette probabilité obéit à l'équation de la diffusion et il définit le coefficient d'autodiffusion comme le coefficient de proportionnalité entre le déplacement carré moyen et le temps de diffusion dans la limite des temps longs :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d\langle \Delta r^2 \rangle}{dt} = 6D_s \quad \text{éq. 1}$$

Puis il relie la constante de diffusion D_s aux grandeurs physiques par la formule :

$$D_s = Bk_B T \quad \text{éq. 2}$$

où : k_B est la constante de Boltzmann ($=R/N_A$) (unité $J.K^{-1}$)

B est la mobilité de la particule ($\text{kg}^{-1}.\text{s}$)

Dans le cas de particules browniennes sphériques de rayon R_p soumises à une force visqueuse $F=6\pi\eta R_p v$ s'opposant à leur déplacement (on associe B à $(6\pi\eta R_p)^{-1}$), on obtient la relation de Stokes-Einstein :

$$D_s = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_p} \quad \text{éq. 3}$$

avec η la viscosité dynamique du fluide ($\text{m}^{-1}.\text{kg}.\text{s}^{-1}$)

Relation de Fick

Hors équilibre, Fick a établi que, pour un système unidirectionnel ne subissant aucun mouvement de convection, binaire, isotherme et isobare, le flux de matière J observé par rapport à un référentiel fixe pourra être exprimé simplement comme étant directement proportionnel au gradient de concentration locale, le terme de proportionnalité traduisant la mobilité des constituants est appelé coefficient de diffusion D , :

$$J = -D \frac{dc}{dz} \quad \text{éq. 4}$$

Pour un système en régime transitoire, l'équation de conservation de la masse s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad \text{éq. 5}$$

N.B. :

- Les équations présentées sont valables pour un phénomène unidirectionnel en géométrie plane. Pour les situations correspondant à un transport dans un espace tridimensionnel, l'écriture reste identique avec un opérateur Laplacien.
- Ces équations font l'hypothèse d'un coefficient de diffusion indépendant de la concentration ce qui n'est pas toujours vérifié. Dans ce cas le bilan s'écrit sous la forme:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial D}{\partial c} \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)^2. \quad \text{éq. 6}$$

- En toute rigueur, ce n'est pas la concentration qui intervient dans ces équations. En effet, d'après la théorie des processus irréversibles, la force thermodynamique pour la diffusion est le gradient de potentiel chimique isotherme [de Groot 1984].

Cependant la relation de Fick est limitée. En effet, certains phénomènes, notamment lorsque l'on a des systèmes multiconstituants, ne peuvent pas être traités par la relation de Fick. Trois niveaux d'approches sont possibles pour rendre compte des phénomènes observés : les lois de Fick

généralisées multicomposants, la thermodynamique des processus irréversibles et la théorie de Stefan-Maxwell [de Groot 1984; Taylor 1993; Fornasiero 2005; Quintard 2006].

Il est utile de rappeler qu'un coefficient de diffusion n'a de sens que dans le formalisme dans lequel il est décrit.

Nous voyons donc qu'il existe deux phénomènes liés à la diffusion, d'un côté le transfert de masse résultant du maintien hors d'équilibre du système par une constante de transport telle qu'elle apparaît dans la relation de Fick ; d'un autre côté, lorsque le système est en équilibre thermodynamique, le mouvement brownien des particules caractérisé par une constante de diffusion appelé constante d'autodiffusion. Notons que, dans l'hypothèse d'un milieu dilué, nous avons égalité entre le coefficient de transport (Fick) et le coefficient d'autodiffusion [Kärger 1992].

Dans notre étude, nous avons choisi d'utiliser le formalisme de Fick pour écrire les équations de diffusion dans nos milieux poreux puisque nous nous intéressons à une molécule diffusant dans un solvant. Nous différencierons deux coefficients dans ce travail, le coefficient de diffusion moléculaire ou coefficient d'autodiffusion D_s qui désigne la diffusion dans un liquide non contraint et le coefficient de diffusion effectif D_e qui prend en compte l'architecture des pores. Nous aurons alors l'inégalité suivante :

$$D_e \leq D_s \quad \text{éq. 8}$$

La diffusion à l'intérieur des milieux poreux a été très largement traitée dans la littérature. De manière générale, le solide poreux est assimilé à un milieu pseudo-homogène : la texture poreuse est oubliée et le transport de matière est décrit par un coefficient de diffusion apparent ou effectif D_e tel que l'on peut appliquer une relation de Fick effective [Aris 1969; Villiermaux 1993] :

$$J = -D_e \text{grad}(C) \quad \text{éq. 9}$$

Il faut préciser que, dans cette équation, C fait référence à la concentration dans le fluide libre emplissant les pores (et non à la concentration moyenne dans le solide). On relie alors le coefficient de diffusion moléculaire au coefficient de diffusion effectif par :

$$D_e = \frac{\varepsilon}{\tau} D_s \quad \text{éq. 10}$$

où ε est la porosité (puisque le transport n'a lieu que dans les pores) et τ un facteur de ralentissement appelé tortuosité qui regroupe les effets provenant de l'orientation des pores, la connectivité, la variation de taille, etc.

Cette relation est valable lorsque le diamètre des molécules est petit devant le diamètre des pores (les effets stériques sont alors négligeables) et en l'absence de diffusion de surface. Dans la phase liquide, la diffusion a lieu seulement par des mécanismes moléculaires, l'équation éq.10 sera

vérifiée avec une valeur constante de la tortuosité. La mesure de la tortuosité avec des molécules sondes différentes doit conduire à une valeur unique de τ [Satterfield 1970].

Quand le diamètre des molécules sondes est comparable à celui des pores, des effets de gêne stérique se produisent et la situation se complique. De nombreuses corrélations ont été développées dans la littérature pour relier le rapport des coefficients de diffusion effectif et moléculaire (D_e/D_s) au rapport des diamètres de la molécule et du pore (λ) [Prasher 1977; Prasher 1978; Baltus 1983; Kyriacou 1988; Nortz 1990; Tsai 1993; Jeong 1994] du type :

$$\frac{D_e}{D_s} = (1 - \lambda)^2 [1 - 2,104 \lambda + 2,089 \lambda^3 - 0,948 \lambda^5] \text{ pour } \lambda \leq 0,5 \quad \text{éq. 11}$$

Ce type de corrélation a été établi pour des solides monomodaux. Mais ces corrélations ne sont valables que pour une gamme de λ donnée et un type de solide particulier. De plus, elles ne sont pas adaptées aux milieux ayant deux échelles de porosité. Dans ces milieux, certains travaux montrent que l'on peut déterminer les différents coefficients de diffusion effectifs en fonction des échelles de porosité et ainsi en déduire un jeu de tortuosité (tortuosité macro et tortuosité méso) [Rigby 1998].

Des comparaisons entre la tortuosité obtenue par chromatographie frontale et les paramètres de Seaton [Seaton 1991] z (connectivité) et $1/L$ (avec L étant la longueur moyenne des pores) obtenus par une exploitation des isothermes d'adsorption-désorption d'azote ont permis de déterminer une corrélation à faible tortuosité. Cette corrélation montre l'augmentation de la tortuosité avec la connectivité [Combrié 1999].

En ce qui concerne les milieux bimodaux, les études de la littérature sont menées avec des petites molécules (gaz) pour sonder ces milieux et obtenir les propriétés de transport [Gauden 2007].

Maxwell a développé une corrélation qui relie les coefficients de diffusion des deux échelles de porosité [Maxwell 1873]. Ce modèle met en évidence l'action limitée de la phase dispersée sur le transfert de matière. Ainsi, pour une fraction volumique de phase dispersée de 50 %, entre le cas de particules imperméables et celui de particules infiniment perméables, le coefficient de diffusion effectif varie seulement d'un facteur 10 (§ III-E-1-b). De très nombreux modèles, basés sur le concept de tortuosité mais postulant un arrangement spatial différent d'une géométrie cubique ont été développés par la suite [Weisz 1962].

La description des milieux à double porosité fait l'objet de nombreuses études. Plusieurs modèles ont été développés dans le cadre de transport par diffusion ou diffusion-advection, par exemple :

- Coats et Smiths (modèle empirique) mettant en équation une phase mobile (transport par advection) et une phase immobile (transport par diffusion) [Coats 1964] dans laquelle il peut y avoir de l'adsorption. De nombreux modèles dérivent de celui pour l'étude des sols

notamment. A partir de ce modèle Lever et al.[Lever 1985] proposent un modèle de diffusion à double porosité en annulant la vitesse de Darcy.

- Modèle basé sur le développement asymptotique, cette méthode cherche à établir la forme des lois de transport à l'échelle macroscopique en se basant sur les équations de transport à l'échelle microscopique. Cette méthode a été utilisée sur des milieux poreux périodiques pour étudier le transport par diffusion avec ou sans adsorption linéaire [Auriault 1993; Auriault 1995; Auriault 1997]
- Modèle basé sur la prise de moyennes volumiques [Whitaker 1967; Piquemal 1992; Cherblanc 2003; Golfier 2007; Cherblanc 2007] (Cf chapitre II).

Aucun lien explicite n'est donc apparu dans la littérature entre texture et coefficient de diffusion effectif pour le type de solides bimodaux que nous devons caractériser.

Les buts de cette thèse sont :

- de mettre au point et d'évaluer des techniques de caractérisation des propriétés de transport de molécules encombrantes dans les milieux poreux que constituent les supports de catalyseur d'hydrotraitement,
- de déterminer des modèles rendant compte fidèlement de ces propriétés de transport à l'échelle du grain de catalyseur,
- de faire le lien entre les paramètres texturaux et les propriétés de diffusion dans ces supports.

Pour tenter de faire ce lien, nous allons dans un premier temps caractériser le milieu poreux d'étude par les techniques communes de caractérisation des supports de catalyseur [Lynch 2001]. Il est indispensable de bien connaître nos milieux poreux pour déterminer les paramètres influençant les propriétés de transport. Dans un deuxième temps, nous allons mesurer des coefficients de diffusion. Cette étude se fera par Résonance Magnétique Nucléaire à Gradient de Champ Pulsé (RMN-GCP) qui permet d'obtenir les coefficients d'autodiffusion. Nous nous intéresserons aux coefficients de diffusion de nos molécules sondes dans un liquide libre puis lorsqu'elles diffusent dans les milieux bimodaux. Nous caractériserons également les isothermes d'adsorption de nos molécules sondes sur les solides étudiés. L'étude de l'adsorption est nécessaire puisqu'elle est responsable d'un facteur de retard [Ruthven 1984]. Ces trois études feront l'objet du premier chapitre.

Le deuxième chapitre sera consacré à la modélisation du transport de nos molécules sondes à l'intérieur des milieux poreux bimodaux. Nous utiliserons le formalisme de Fick pour établir les équations de diffusion et la méthode de la prise de moyenne pour effectuer les changements d'échelles nécessaires à la description du transport à l'échelle du grain. Nous élaborerons trois modèles de niveau de détails décroissant.

Enfin, le troisième chapitre sera consacré à l'interprétation des expériences de cinétique de diffusion dans les supports de catalyseur. Nous comparerons les simulations des différents modèles implémentés et effectuerons une optimisation des paramètres d'entrée des modèles. Nous discuterons à cette occasion du comportement double milieu de nos systèmes d'études. Enfin, nous comparerons les coefficients de diffusion déterminés par l'ajustement des simulations aux courbes expérimentales à ceux mesurés par RMN-GCP.

I. Caractérisation expérimentale du transport dans les grains

Ce chapitre a pour but de définir nos systèmes d'étude, c'est-à-dire les solvants, les molécules sondes et le type de support de catalyseurs utilisés. Nous donnerons ici les caractéristiques de nos systèmes nécessaires à l'établissement des modèles et à l'interprétation des résultats expérimentaux. Nous nous intéresserons ensuite au phénomène de diffusion et aux différentes méthodes permettant de le caractériser. Nous développerons la théorie de la résonance magnétique nucléaire à gradient de champ pulsé (RMN-GCP). Dans un premier temps nous étudierons l'autodiffusion de nos molécules modèles dans les solvants libres puis dans nos supports de catalyseurs. Enfin, nous nous pencherons sur le phénomène d'adsorption.

I-A. Systèmes étudiés

Avant de pouvoir interpréter les résultats de nos expériences, il est nécessaire de connaître précisément les différentes parties des systèmes étudiés. En effet, nous regardons le transport, à l'intérieur de supports de catalyseur, de molécules modèles dissoutes dans un solvant.

I-A-1. Solvants

Nos molécules modèles ont été solubilisées dans deux solvants différents, ceci afin d'étudier l'influence de l'adsorption. En effet, en phase liquide, l'adsorption sur un solide d'un soluté est en compétition avec le solvant. Si nous changeons le solvant, nous déplaçons les équilibres et donc changeons les isothermes d'adsorption. Nous espérons, par l'utilisation de plusieurs solvants, déterminer l'influence de l'adsorption sur les propriétés de transport. Nous avons établi un cahier des charges pour le solvant :

- ne pas contenir d'hydrogène afin d'avoir un solvant qui n'a pas de contribution en RMN du proton (l'utilisation de solvants deutérés a été écartée pour deux raisons, l'une étant le coût et l'autre le fait que les solvants ne sont jamais parfaitement deutérés),
- avoir une fenêtre de transparence relativement large en spectroscopie UV-Visible (UV-Vis) (longueur d'onde de coupure < 270 nm) pour pouvoir doser la concentration de nos molécules modèles dans ce solvant.

Les deux solvants retenus sont des solvants chlorés :

- le tétrachlorure de carbone de formule brute CCl_4 . Sa longueur d'onde de coupure d'absorption en UV-Vis est de 265 nm,

- le tétrachloroéthène ou tétrachloroéthylène (TCE) de formule brute C_2Cl_4 . Sa longueur d'onde de coupure en UV-Vis est de 295 nm, ce qui ne nous permettra pas de doser les polystyrènes par UV-Vis. Nous utiliserons donc la spectroscopie infrarouge (IR).

Tableau I-1: Propriétés des solvants [Lide 1997]

Propriétés	CCl_4	TCE
Densité à 20°C	1,594	1,623
Viscosité (mPa.s) à 20°C	0,97	0,89
Masse Molaire ($g.mol^{-1}$)	153,82	165,82

Le tétrachloroéthylène est moins visqueux que le tétrachlorure de carbone, on s'attend alors, compte tenu de la loi de Stokes-Einstein, à ce qu'une molécule de même taille diffuse plus vite dans le tétrachloroéthylène.

I-A-2. Molécules modèles

Nous avons défini un cahier des charges pour les molécules sondes, celles-ci doivent représenter les molécules d'asphaltènes présentes dans la charge des procédés d'hydrodémétallation. Nous voulons avec ces molécules pouvoir évaluer l'effet de la taille sur la diffusion dans un même milieu poreux. Les molécules de notre étude doivent :

- comporter des protons pour pouvoir effectuer des mesures par spectroscopie RMN du proton,
- avoir un encombrement stérique important, typiquement on choisira une gamme de rayon de giration de nos molécules comprise entre 0,5 et 10 nm,
- être faiblement polydisperses en taille afin de pouvoir étudier précisément l'effet de taille,
- être polyaromatiques afin d'avoir des propriétés chimiques similaires à celles des asphaltènes,
- avoir une affinité avec le support c'est à dire s'adsorber quantitativement.

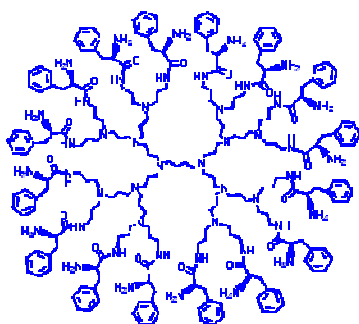


Figure I-1 : Représentation d'un dendrimère

Les molécules sondes idéales sont des dendrimères. Il s'agit de molécules arborescentes de grandes dimensions construites par des processus itératifs à partir d'une molécule comportant au moins trois sites réactifs. Les dendrimères ont une géométrie contrôlée et présentent des tailles bien définies. Elles sont peu déformables. Ces molécules n'ont néanmoins pas pu être utilisées car leur coût est prohibitif.

Nous avons également testé des colorants qui, pour certains, sont de grosses molécules rigides et fortement aromatiques [Lopez-Linares 2006]. Mais leur solubilité est trop faible dans les solvants retenus, nous les avons donc écartés.

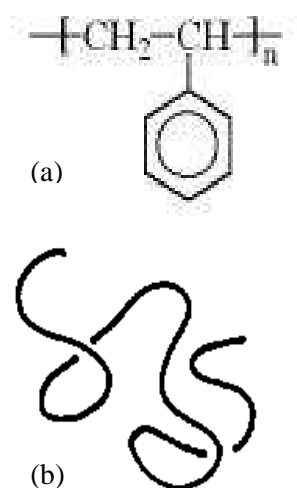


Figure I-2 : Polystyrène (a) motif de répétition (b) conformation en pelote [de Gennes 1979]9]

Notre choix s'est arrêté sur des polymères, plus particulièrement sur les polystyrènes, ce qui permet d'avoir plusieurs tailles pour une même famille de molécules. Le polystyrène a pour formule brute $C_{8n}H_{8n+2}$ ou n dépend du degré de polymérisation. Ces polymères présentent des cycles aromatiques non condensés. Les polystyrènes sont des macromolécules polymoléculaires. Nous avons utilisé des polystyrènes servant d'étalons en chromatographie d'exclusion stérique, ceux-ci ont subi un grand nombre de séparation afin d'avoir un indice de polymolécularité proche de 1. En solution, les chaînes de polystyrène se présentent sous forme de pelote (Figure I-2-(b)). Le principal inconvénient des polystyrènes, outre leur caractère polymoléculaire, est de se déformer facilement. Il y aura donc une incertitude quant à leur taille réelle à l'intérieur du catalyseur.

Nous avons retenu un jeu de trois polystyrènes notés PS_0 , PS_1 et PS_2 dont la distribution de la masse molaire en poids est centrée respectivement sur 1 300, 3 000 et 20 000 $g \cdot mol^{-1}$.

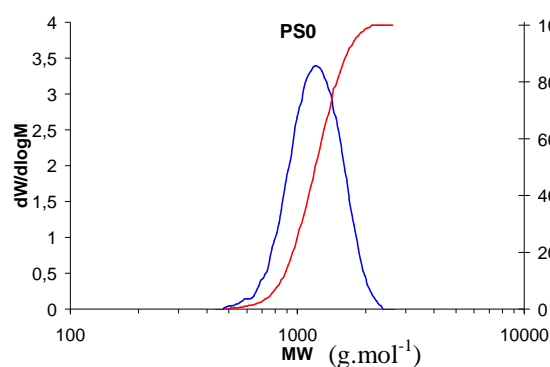


Figure I-3 : Distribution de la masse molaire en poids du PS_0

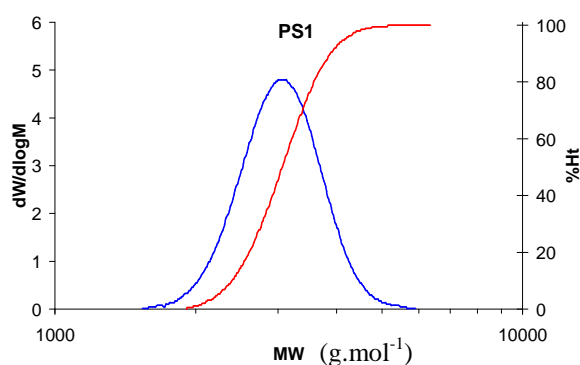


Figure I-4 : Distribution de la masse molaire en poids du PS_1

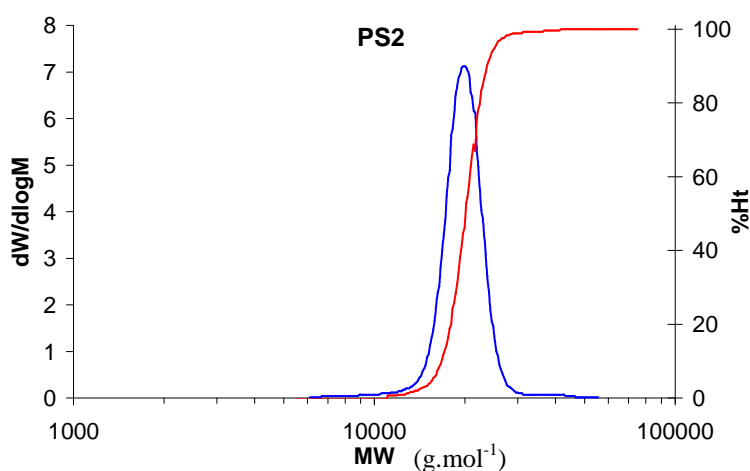


Figure I-5 : Distribution de la masse molaire en poids du PS_2

I-A-2-a. Mesure du rayon de giration

Nous avons tenté de déterminer le rayon de giration dans le tétrachlorure de carbone des polystyrènes par SAXS (Small Angle X-Rays Scattering) mais il s'est avéré que le tétrachlorure de carbone était un solvant trop absorbant des rayons X pour pouvoir utiliser cette technique avec le montage disponible.

Nous avons donc utilisé la diffusion des neutrons [Espinat 1992]. La diffusion de neutrons aux petits angles permet de sonder les propriétés statiques de la matière sur une échelle spatiale allant de quelques dixièmes à quelques dizaines de nanomètres. Elle est donc tout à fait appropriée pour l'étude de nos polystyrènes en solution. Il s'agit de construire un graphique de Zimm [Zimm 1948] qui permet d'accéder à la masse molaire en poids du polystyrène (M_w), à son rayon de giration (R_g) et au second coefficient du viriel (A_2) qui caractérise les interactions polymère – solvant. Ce graphique repose sur l'équation de Zimm qui est vérifiée pour $qR_g < 1$ et pour les domaines de faible concentration :

$$\frac{K c}{I(q)} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{q^2 R_g^2}{3} \right) + 2A_2 c \quad \text{éq. I-1}$$

avec K constante identique pour un polymère de même famille, c la concentration en polystyrène, q le vecteur d'onde. On trace $Kc/I(q)$ en fonction de la somme $q^2 + c$, ce qui nous permet de déterminer les 3 paramètres (M_w , R_g , A_2) par extrapolation simultanée à $q = 0$ et pour $c = 0$.

Les analyses ont été effectuées sur le spectromètre PAXE du laboratoire Léon Brillouin (LLB) du CEA de Saclay [Barré 2006]. Les résultats sont regroupés dans le Tableau I-2.

Pour le PS2, les trois premières concentrations sont exploitables (Figure I-8), nous avons donc pu tracer le graphique de Zimm (Figure I-9).

Pour le PS₁, la dispersion des points de mesure ne permet pas d'établir un diagramme de Zimm exploitable (Figure I-6). Il a donc fallu négliger le deuxième terme de l'équation de Zimm (éq. I-1) et utiliser les concentrations les plus élevées pour déterminer le rayon de giration et la masse molaire moyenne en poids (Figure I-7). Les courbes en traits pleins représentent la modélisation des données expérimentales en utilisant cette approximation. Cette simplification se justifie a posteriori par la faible variation des paramètres R_g (10.5 et 10.4 Å) et M_w (4 260 et 4 200 g.mole⁻¹) dans le domaine de concentration considéré.

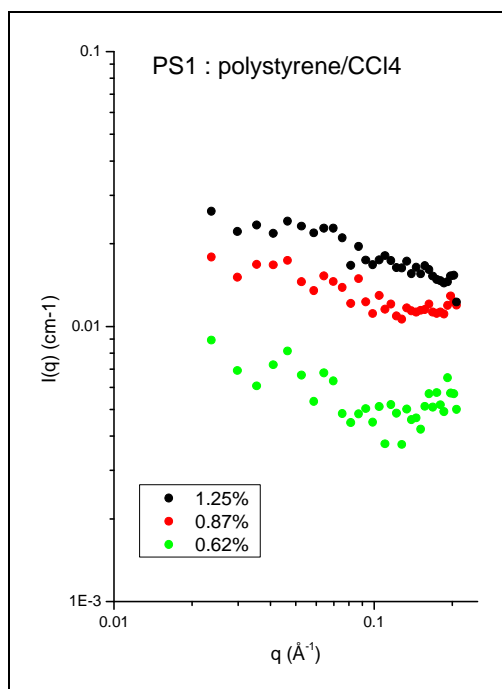


Figure I-6 : Spectres de PS₁/CCl₄ à différentes concentrations

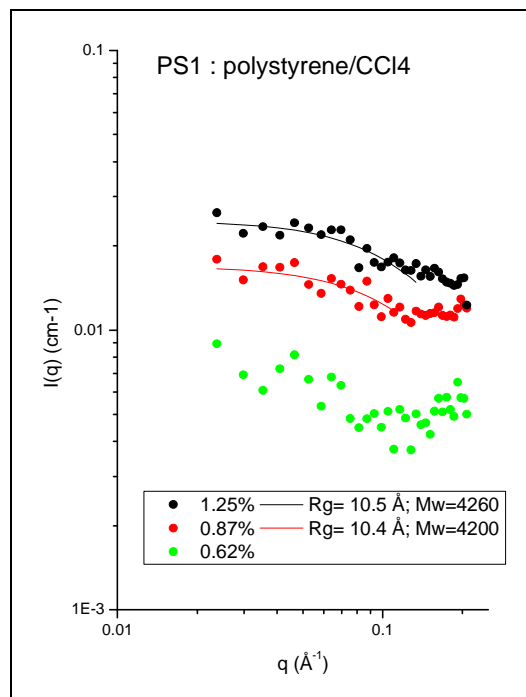


Figure I-7 : Spectres de diffusion de PS₁/CCl₄ ; ajustement par le modèle de Zimm

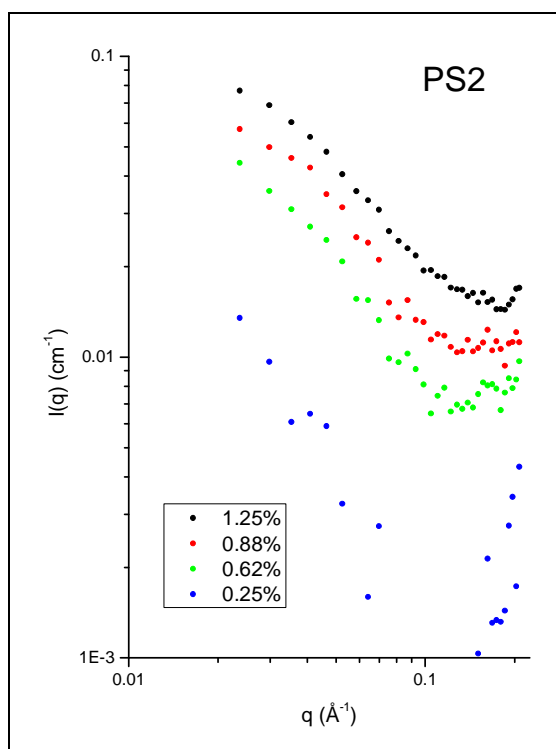


Figure I-8 : Spectres de PS₂/CCl₄ à différentes concentrations

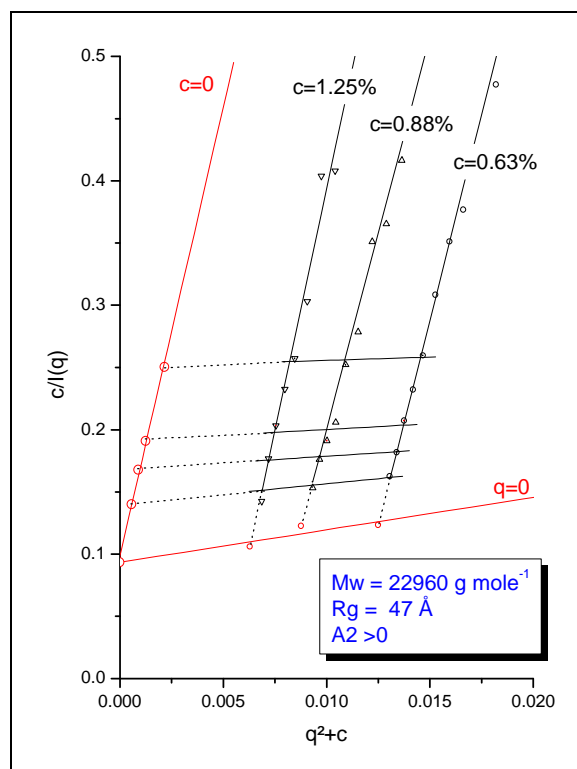


Figure I-9 : Diagramme de Zimm du PS₂ dans CCl₄

Tableau I-2 : Résultats des expériences de diffusion de neutrons pour PS₁ et PS₂

	R _g (nm)	M _w (g.mole ⁻¹)	A ₂
PS ₁	1,05	4 200	-
PS ₂	4,7	22 960	>0

Les masses molaires en poids déterminées par la diffusion des neutrons sont plus élevées que celles données par le fournisseur (Tableau I-3). Celles-ci ont été déterminées par GPC et par diffusion de la lumière dans du THF. Les valeurs restent néanmoins du même ordre de grandeur. Nous pouvons également supposer que, vu les données expérimentales de diffusion des neutrons pour le PS₁, l'incertitude de mesure est plus grande.

Tableau I-3 : Masses molaires en poids données par le fournisseur

	M _w (g.mole ⁻¹) GPC	M _w (g.mole ⁻¹) Light scattering
PS ₀	1 240	1 320
PS ₁	2 960	3 260
PS ₂	19 680	20 620

I-A-2-b. Évaluation du rayon de giration

Nous n'avons pas mesuré le rayon de giration du PS₀, nous avons donc besoin de l'évaluer en utilisant la littérature et la mesure des rayons de giration de PS₁ et PS₂.

Pour un polymère dans un solvant, le rayon de giration peut être déterminé en utilisant une corrélation le reliant à sa masse molaire en poids [de Gennes 1979].

$$R_g = aM_w^\alpha \quad \text{éq. I-2}$$

Les paramètres a et α sont déterminés en utilisant les rayons de giration de PS₁ et PS₂ obtenus par diffusion de neutrons et la masse molaire en poids donnée par GPC (valeur que nous avons pour PS₀). Nous obtenons $a = 0,0019$ et $\alpha = 0,79$ ce qui donne un rayon de giration estimé pour PS₀ de 0,5 nm. On trouve dans la littérature que l'exposant est de 1/3 pour un mauvais solvant, de 1/2 pour un solvant Θ et de 3/5 pour un bon solvant. L'exposant de 0,79 indique que les chaînes sont très bien solvatées.

Ces rayons de giration sont utiles afin de pouvoir comparer les coefficients de diffusion (en solution libre ou restreinte) avec les corrélations de la littérature qui relient les coefficients de diffusion avec les rayons de giration et le cas échéant le diamètre des pores.

I-A-3. Milieux poreux

I-A-3-a. Généralités sur les milieux poreux

Un milieu poreux est généralement représenté en découpant un volume en deux parties : l'espace solide (ou matrice) et l'espace "vide", espace des pores. La notion d'échelle d'observation est très importante dans ce cas, un milieu qui semble continu à grande échelle se révèle discontinu à une échelle plus petite, la phase solide étant entrecoupée de "vides" appelé pores dans le cas des catalyseurs. On peut définir une fonction, dite indicatrice de phase, décrivant le milieu poreux telle que :

$$X_p(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \text{si } \vec{r} \in \text{espace solide} \\ 1 & \text{si } \vec{r} \in \text{espace poral} \end{cases}$$

Les milieux poreux sont très utilisés en catalyse hétérogène, les réactifs peuvent pénétrer à l'intérieur des pores afin de s'adsorber et de réagir à l'interface solide - phase fluide. En effet, certains milieux poreux tels que les alumines développent une grande surface comparée à leur volume. Cette partie a pour but de décrire les différentes techniques de caractérisation permettant de mesurer les paramètres texturaux de ces solides. Avant de décrire ces techniques, il semble nécessaire de passer en revue les différents paramètres texturaux connus. La texture d'un solide précise la morphologie interne des particules et des pores qui le composent, c'est-à-dire l'existence fréquente de lacunes, pores ou cavités, contrairement à sa structure qui décrit la nature et l'arrangement des atomes constituant les phases présentes (phase amorphe ou cristalline, défauts de réseau, etc.). Cependant, il est très difficile de donner une description détaillée d'un solide poreux amorphe. Par conséquent, différentes propriétés sont en général utilisées [Grillon 2000] :

- Surface spécifique S_s : mesure la surface accessible, rapportée à l'unité de masse. Elle est la somme des surfaces externe et interne, i.e. de la surface des grains et de la surface développée par les parois des pores. Son unité habituelle en catalyse est le $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.
- Volume poreux spécifique V_p : mesure le volume des pores accessibles, rapporté à l'unité de masse. Il provient des porosités intragranulaire et intergranulaire. Son unité est le $\text{ml}.\text{g}^{-1}$. La porosité est la fraction volumique du matériau occupée par les pores $\varepsilon = \frac{V_p}{V_p + V_s}$ où V_s représente le volume occupé par la phase solide.
- Forme des pores : cette propriété est assez subjective et difficile à décrire. En pratique, des pores de différentes sortes peuvent être présents dans un solide et des interconnexions peuvent exister entre eux. Dans certains cas, des distributions de forme de pores définies peuvent être envisagées, comme par exemple des pformes cylindriques, sphériques, en fentes ou en forme de bouteille.

- Distribution des rayons des pores, i.e., la répartition de la surface spécifique et du volume poreux en fonction du rayon des pores. Elle s'exprime suivant le cas en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}.\text{nm}^{-1}$ ou en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}.\text{nm}^{-1}$.
- Taille moyenne des pores : obtenue à partir de la distribution. Dans certains cas simples, elle peut être également obtenue en utilisant la formule nV/S , où n est le facteur de forme égal à 2 dans le cas généralement utilisé des pores cylindriques. Il est alors convenable de classer les pores selon leur taille moyenne (définition de l'IUPAC [Sing 1985]) : les macropores dont la taille est supérieure à 50 nm, les micropores dont la taille est inférieure à 2 nm et les mésopores dont la taille est intermédiaire.

Les principales techniques utilisées pour caractériser la texture des catalyseurs sont l'adsorption et la désorption d'azote, la porosimétrie au mercure et la microscopie électronique à balayage (MEB) [Lynch 2001]. La structure élémentaire de la phase solide peut être déterminée par diffraction des rayons X (DRX).

I-A-3-b. Caractéristiques des milieux poreux étudiés

Dans un premier temps, nous avons choisi de travailler sur un catalyseur bimodal à base d'alumine qui présente une phase active contenant du nickel et du molybdène utilisé dans les réacteurs à lit fluidisé d'unités d'hydrodémétallation. Cependant, nous n'avons pas pu continuer notre étude sur ce catalyseur car les expériences de résonance magnétique nucléaire à gradient de champ pulsé RMN-GCP n'étaient pas faisables. En effet, nous n'avons pas pu détecter un signal avec ce type de catalyseur. Ceci peut être dû à la présence dans le catalyseur de nickel. Soit les propriétés paramagnétiques du nickel perturbent le signal, soit le nickel induit des temps de relaxation très courts. Nous suspectons plutôt la deuxième hypothèse, car, lors de la préparation de l'appareillage, le réglage de la fréquence d'excitation (tune), s'effectue sans problème.

Nous nous sommes donc limités à des supports d'alumine seule, ne contenant pas de phase active. Ce solide est le support de notre catalyseur d'origine sans la phase active, il s'agit d'une alumine bimodale produite à l'échelle pilote notée GAB1. Le deuxième support utilisé est un gel d'alumine utilisé comme support de catalyseur dans les procédés d'hydrodémétallation à lit fixe noté GAB2

Nous exposons dans la suite le prétraitement de nos supports puis les différentes techniques de caractérisation utilisées ainsi que les propriétés qu'elles nous fournissent.

i. Traitements thermiques

Avant d'utiliser nos deux supports et de les caractériser, nous les avons soumis à un traitement thermique afin de les débarrasser autant que faire se peut de leur eau de surface sans pour autant détruire la porosité. Les conditions de calcination sont :

- pour le GAB1 : 4 heures sous flux d'air à $1 \text{ l.h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{GAB1}}^{-1}$ à 200°C avec une rampe de montée en température de 5°C.min^{-1} .
- pour le GAB2 : 2 heures sous flux d'air à $1,5 \text{ l.h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{GAB2}}^{-1}$ à 750°C avec une rampe de montée en température de 5°C.min^{-1} .

Les alumines étant très hydrophiles, les supports calcinés ont été conservés dans une étuve à 130°C .

ii. Adsorption désorption d'azote

Lorsque l'on soumet un solide finement divisé à une certaine pression de gaz, on observe une diminution progressive de la pression et une augmentation du poids du solide jusqu'à établissement d'un équilibre. En effet, à l'interface solide-gaz, les molécules provenant de la phase gaz peuvent soit rebondir sur la surface du solide (théorie cinétique des gaz), soit se fixer à la surface pendant un certains temps. Ce phénomène est appelé adsorption. Suivant la nature et l'intensité des forces de liaison mises en jeu, on distingue l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption). Pour la technique d'adsorption-désorption d'azote, il s'agit de physisorption, i.e., les forces sont principalement de types Van der Waals (interaction dipôle-dipôle). La molécule adsorbée ne subit pas de changement de structure, seul son nuage électronique est perturbé [Sun 2003a]. On appelle isothermes d'adsorption la relation entre la quantité adsorbée et la pression d'équilibre à une température fixe donnée (Figure I-10). Cette relation dépend du couple adsorbat - adsorbant et de la température.

L'isotherme d'adsorption est obtenue en mesurant les quantités de gaz adsorbées pour des valeurs croissantes de P/P_0 (P_0 étant la pression de vapeur saturante du gaz condensable) à température constante. Si après avoir atteint la saturation ($P/P_0=1$), on détermine les quantités de gaz qui restent adsorbées par le solide pour des valeurs décroissantes de P/P_0 , on obtient alors l'isotherme de désorption à la température considérée. Dans de nombreux cas, l'isotherme de désorption ne coïncide pas avec l'isotherme d'adsorption dans un large domaine de pression, il y a un phénomène d'hystérésis. La forme des isothermes, ainsi que l'allure du phénomène d'hystérésis sont caractéristiques de la texture de l'adsorbant, à condition que l'isotherme d'adsorption soit déterminée à la température de liquéfaction de la vapeur utilisée comme adsorbat. Il est à noter que les isothermes de physisorption ainsi que les boucles d'hystérésis font l'objet d'une classification par l'IUPAC [Rouquerol 1999]. Généralement, c'est l'adsorption d'azote à la température normale d'ébullition de l'azote liquide ($\approx 77\text{K}$) qui est utilisée.

Les informations les plus couramment tirées de l'exploitation de l'isotherme d'adsorption désorption d'azote sont :

- La surface spécifique : on utilise couramment le modèle B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller) pour déterminer la surface spécifique, du fait de sa simplicité [Brunauer 1938; Rouquerol 1999]. Les hypothèses de ce modèle sont : l'uniformité de la surface (adsorption localisée sur

des sites définis, chaque site ne peut adsorber qu'une seule molécule, tous les sites possèdent la même énergie), la molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour recouvrir toute la surface, les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables et à partir de la deuxième couche, l'énergie d'adsorption est constante et égale à la chaleur de liquéfaction. On arrive à l'expression suivante pour le cas de l'azote :

$$S_{BET} = 4,35V_m \quad \text{éq. I-3}$$

avec V_m volume de la monocouche.

A noter que d'autres modèles mènent à d'autres valeurs de surface, tel que le modèle de surface BJH (Barrett, Joyner et Halenda) [Rouquerol 2003].

- La distribution de la taille des pores : pour les milieux mésoporeux, l'étude de ce type de solide est étroitement liée au phénomène de condensation capillaire et à son expression quantitative donnée par Kelvin. Pour un pore cylindrique de rayon r et pour un liquide mouillant (angle de mouillage égal à 0), ce qui est le cas de l'azote, on a l'expression :

$$\ln \left(P / P^0 \right) = - \frac{2 \gamma V}{rRT} \quad \text{éq. I-4}$$

avec γ la tension superficielle et V le volume molaire du condensat.

Ainsi à P_l donné, on détermine le rayon de pore r_l tel que les pores vérifiant $r < r_l$ sont tous remplis tandis que les pores de diamètre $r > r_l$ sont tous vides.

A noter que des modèles plus complexes existent tel que le modèle BJH qui tient compte de la variation du nombre de couches adsorbées. Le rayon d'un pore est la somme de son rayon de Kelvin r_K et de l'épaisseur de la multicouche adsorbée t : $r = t + r_K$

- La connectivité Z (nombre moyen de coordination) et la taille du réseau L : elles sont déterminées par la méthode proposée par Seaton [Seaton 1991]. Cette détermination est basée sur l'utilisation de la théorie de la percolation pour l'analyse de l'hystérèse d'adsorption. Il faut préciser qu'aucun solide réel ne se conforme exactement à ce modèle puisque l'on prend l'hypothèse d'un réseau rectangulaire.

Nous avons reporté sur la Figure I-10 le volume adsorbé en fonction de la pression d'équilibre pour nos deux supports. Le traitement de cette courbe nous permet d'extraire les paramètres texturaux fournis dans le Tableau I-4.

Les résultats montrent que le volume microporeux est négligeable pour les deux supports. Les surfaces BET et BJH à l'adsorption sont en accord, ce qui est cohérent vu que les calculs sont effectués dans les deux cas sur l'isotherme d'adsorption. Le diamètre moyen des mésopores est de l'ordre de 8 nm lorsque l'on exploite la partie désorption. Généralement, le traitement de la partie désorption est préféré pour l'obtention des diamètres de pore car on considère que l'on est à l'équilibre

thermodynamique (les surfaces de contact sont déjà "mouillées" et exemptes de contamination, de plus un phénomène de sursaturation peut prendre place à la condensation).

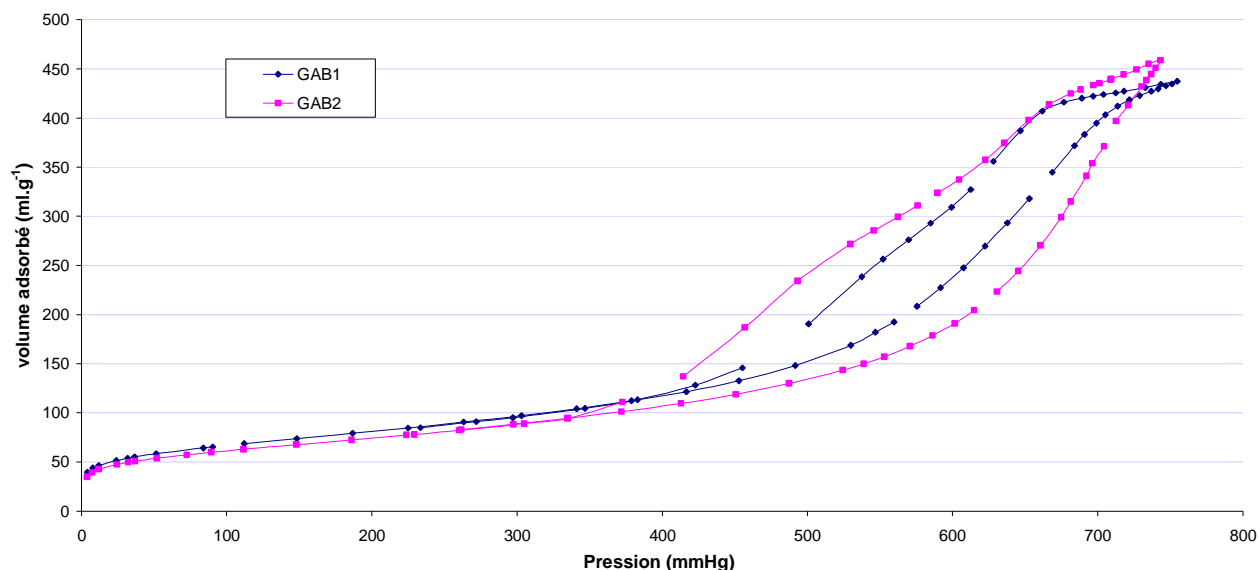


Figure I-10 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote pour GAB1 et GAB2

Tableau I-4 : Paramètres texturaux déduits de l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote

Paramètre	GAB1	GAB2	unité
S_{BET}	268	245	$m^2.g^{-1}$
S_{BJH} adsorption	260	208	$m^2.g^{-1}$
S_{BJH} désorption	352	419	$m^2.g^{-1}$
V mésoporeux	0,67	0,70	$ml.g^{-1}$
V microporeux	0,003	0,003	$ml.g^{-1}$
diamètre moyen à partir de BET	10	12	nm
diamètre moyen à partir de BJH à l'adsorption	10	12	nm
diamètre moyen à partir de BJH à la désorption	8	7	nm

iii. Porosimétrie au mercure

L'intrusion de mercure dans une structure poreuse et son retrait peuvent fournir des informations concernant la géométrie et la topologie des pores à l'intérieur du matériau. Le rapprochement de la technique d'intrusion avec l'isotherme de désorption d'azote a été réalisé car la désorption d'azote et l'intrusion de mercure sont reliés à la structure porale [Murray 1999].

La porosimétrie au mercure est un outil utilisé pour déterminer la surface spécifique et la distribution en taille de seuil des pores. C'est une méthode rapide et simple, pouvant balayer de larges domaines de taille de pores (entre 3,7 nm et 75 µm de diamètre) pour une pression variant de 10 kPa à 400 MPa.

Les forces de capillarité s'opposent à la pénétration du mercure (choisi pour ses propriétés non mouillante) dans un tube capillaire du fait d'un angle de mouillage supérieur à 90°. Dans un pore de rayon r , la pénétration du mercure n'est atteinte que si la force exercée par la pression P égale la force résistante de capillarité, soit (équation de Washburn):

$$P \pi r^2 = 2 \pi r \gamma |\cos \alpha| \quad \text{éq. I-5}$$

avec γ la tension superficielle du mercure ($= 0,485 \text{ N.m}^{-1}$) et α l'angle de contact de contact (140°).

Le mercure est mis en contact avec le solide sous vide et on fait croître la pression jusqu'à la pression atmosphérique pour remplir l'espace interstitiel. La pression est ensuite régulièrement augmentée et le mercure pénètre progressivement les pores, des pores les plus larges aux plus étroits. La quantité v de mercure ayant rempli les pores à la pression P est suivie par la mesure du volume global. A la pression P , tous les pores de rayon supérieur à r sont remplis ce qui constitue le volume v

$$v = \int_r^\infty \pi r^2 L(r) dr \quad \text{éq. I-6}$$

avec $L(r)$ représentant la densité de site de pore, on en déduit la relation :

$$\pi r^2 L(r) = \frac{P}{r} \frac{dv}{dP} \quad \text{éq. I-7}$$

Après mesure de $v(P)$, on peut obtenir la distribution (en volume) des pores. A noter que les valeurs sont déterminées en supposant les pores uniformément cylindriques ou en fente.

Les techniques d'adsorption-désorption d'azote et de porosimétrie au mercure sont complémentaires. En effet, la première permet de mesurer des rayons de pores allant jusqu'à 10 nm, la deuxième présente une limite inférieure de taille de seuil en rayon de l'ordre de 2 nm.

Après l'expérience de porosimétrie au mercure, nous reportons sur un graphique le volume injecté dans le solide en fonction du diamètre des pores. Nous obtenons alors la courbe représentée sur la Figure I-11.

La porosimétrie au mercure indique que le volume mésoporeux est 4,5 fois plus important que le volume macroporeux. Les diamètres des macropores sont de l'ordre de 315 nm. On voit que la taille de seuil des mésopores est moins facile à caractériser. Nous pouvons néanmoins conclure que dans les macropores, il n'y aura pas de gêne stérique avec nos molécules sondes.

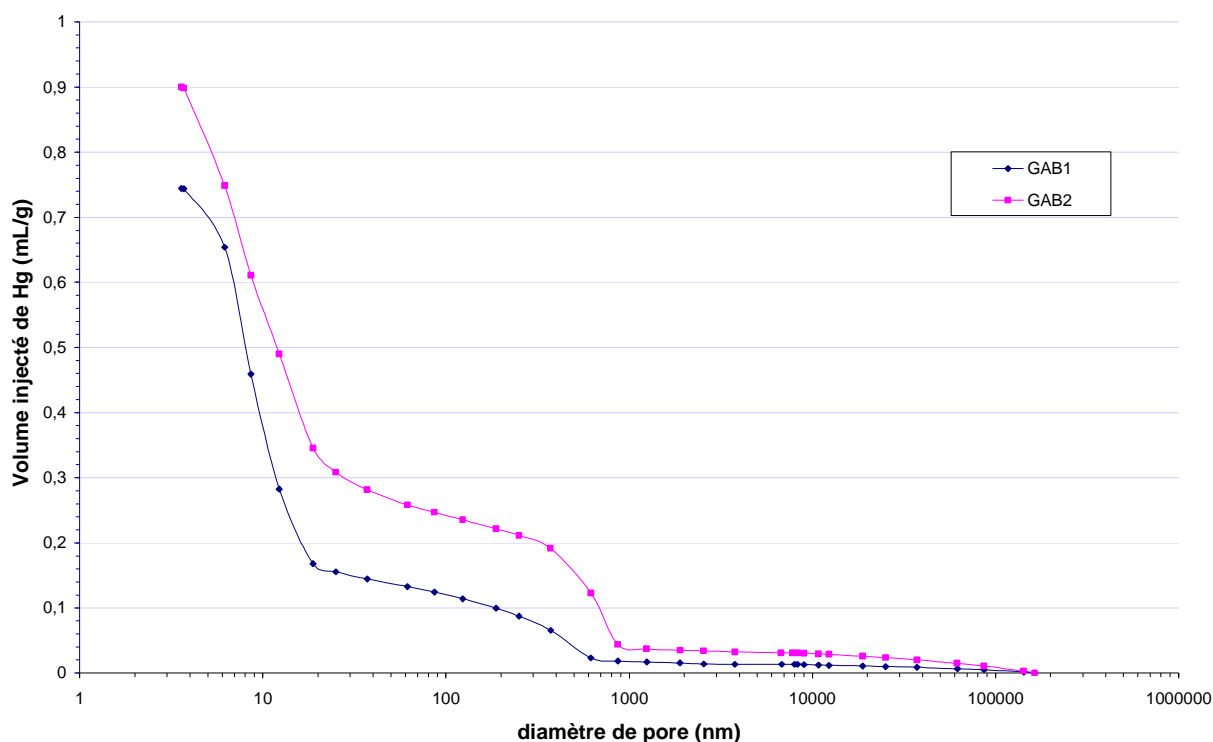


Figure I-11 : Courbes de porosimétrie au mercure pour GAB1 et GAB2

Tableau I-5 : Paramètres texturaux déduits de la courbe de porosimétrie au mercure

Paramètre	GAB1	GAB2	Unité
V macroporeux	0,13	0,24	ml.g ⁻¹
V mésoporeux	0,61	0,63	ml.g ⁻¹
S mercure	283	296	m ² .g ⁻¹
diamètre macropore (dérivée)	320	560	Nm
diamètre à V macro/2	315	540	Nm
diamètre à V méso/2	9,0	10	Nm
diamètre mésopore (dérivé)	6,2	6,2	Nm

L'analyse de la courbe de porosimétrie mercure donne les résultats présentés dans le Tableau I-5. Pour les deux supports, on met en évidence une macroporosité, celle-ci est donc percolante, c'est-à-dire que les macropores communiquent entre eux en traversant l'ensemble d'un grain de support. Nous pouvons en déduire que les domaines mésoporeux sont irrigués par de la macroporosité.

iv. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Dans un MEB, un faisceau fin d'électrons d'énergie de 1 à 20 keV est focalisé sur la surface d'un échantillon solide. Des bobines de balayage vont déplacer le faisceau sur une zone rectangulaire de l'échantillon. Un détecteur d'électrons (électrons secondaires d'énergie inférieure à 50 eV ou

rétrodiffusés d'énergie supérieure à 50eV) enregistre les électrons sortant du volume d'interaction entre le faisceau et l'échantillon en chaque point balayé. L'image est formée par la synchronisation du balayage faisceau et du balayage d'un écran cathodique recueillant le signal provenant du détecteur ou par un système de numérisation d'image. Le grossissement est contrôlé par l'amplitude de balayage du faisceau. Ils peuvent être calibrés sur des échantillons de référence (réseaux optiques) donnant une précision de mesure de l'ordre de 5% en relatif.

Deux grands types d'informations peuvent être obtenus :

- en électrons secondaires, une information topographique (résolution de l'ordre de 10 nm),
- en électrons rétrodiffusés, un contraste en numéro atomique donnant une information "chimique" (résolution de l'ordre de 100 nm).

Les extrudés de supports ont été enrobés dans une résine méthacrylate en autoclave, polis puis métallisés par dépôt sous vide d'une mince couche de carbone. Ils sont observés sur un MEB JEOL JSM 6300F à 15 kV en électrons rétrodiffusés. La résine très riche en carbone ayant pénétré dans les pores, les zones sombres correspondent aux zones riches en résine et donc à la porosité du catalyseur.

Qualitativement, les clichés de MEB nous permettent de voir que la macroporosité est de type fissure pour le GAB1. Pour le GAB2, il s'agit d'une macroporosité de type intergranulaire i.e., qu'elle est engendrée par un empilement de domaines mésoporeux.

Nous pouvons déterminer la taille des domaines mésoporeux, que l'on évalue entre 10 et 20 μm environ (Figure I-13). L'analyse au MEB nous donne également le diamètre de l'extrudé de GAB1 qui est ici de $1,25 \text{ mm} \pm 0,05$ (Figure I-12). En ce qui concerne le GAB2, nous avons un trilobe inscrit dans un cercle de diamètre $1,5 \text{ mm} \pm 0,1$ (Figure I-14) ce qui correspond à une hauteur de 1,25 mm et à des cercles de constructions de trilobes d'environ 0,36 mm (Annexe I). Le contour de ces extrudés n'est pas très bien défini, ceci est certainement dû à l'étape d'extrusion. Les domaines mésoporeux ont une dimension caractéristique comprise eux aussi entre 10 et 20 μm (Figure I-15).

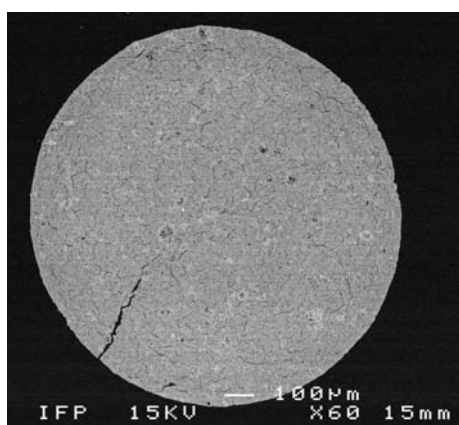


Figure I-12 : Image MEB d'un extrudé de GAB1
grossissement $\times 60$

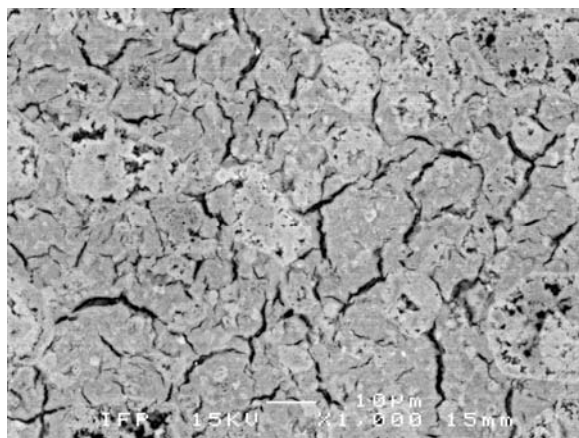
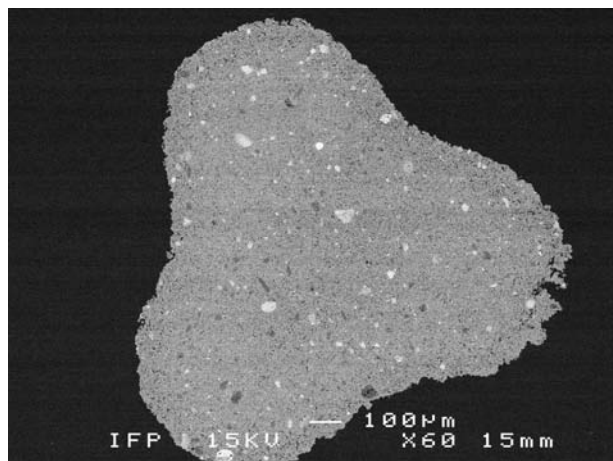
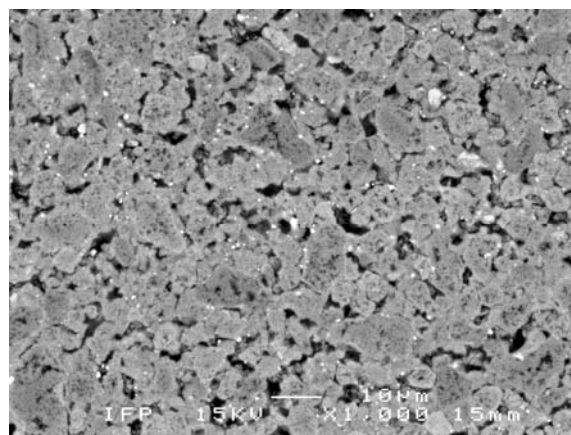


Figure I-13 : Image MEB d'un extrudé de GAB1
grossissement $\times 1000$



**Figure I-14 : Image MEB d'un extrudé de GAB2
grossissement $\times 60$**



**Figure I-15 : Image MEB d'un extrudé de GAB2
grossissement $\times 1000$**

v. Diffraction des rayons X (DRX)

La technique consiste à irradier l'échantillon réduit en poudre avec des rayons X, et à regarder l'intensité des rayons X diffusés selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux si l'échantillon présente un arrangement cristallin régulier, l'intensité présente donc des maxima (appelé pics de diffraction) dans certaines directions, ce phénomène est nommé diffraction. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, peuvent être déterminées par le goniomètre. La formule de Bragg permet de relier les distances entre plans cristallins du matériau aux directions dans lesquelles les interférences sont constructives :

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad \text{éq. I-8}$$

où d est la distance interréticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques ; θ le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ; n l'ordre de réflexion (nombre entier) ; λ : longueur d'onde des rayons X.

Les mesures de nos supports ont été réalisées sur des échantillons broyés, tassés dans une cellule de 1 cm de diamètre sur 0,2 cm de hauteur. L'appareil est un diffractomètre PANALYTICAL X'Pert Pro en configuration Bragg-Brentano avec tube de rayons X à anticathode de cuivre (longueur d'onde $K\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$), fentes de divergence programmables, monochromateur secondaire à cristal de graphite, compteur proportionnel (compteur à ionisation de gaz, scellé). Les enregistrements ont été effectués sur une plage angulaire 2θ de 2 à 72° avec un pas de $0,05^\circ$ et un temps de comptage par pas de 5 s.

Les diagrammes de diffraction obtenus sont présentés sur la Figure I-16. Les 2 diagrammes ont les mêmes maxima qui correspondent aux raies d'une alumine de transition gamma (γ). Les raies du diagramme de GAB2 sont plus fines ce qui indique que l'alumine est mieux structurée, et plus proche d'une alumine gamma cubique.

Remarque : Il a été mis en évidence des traces d'anatase (TiO_2) dans l'échantillon de GAB2. Cette observation avait été également faite lors des analyses en microscopie où l'on pouvait noter la présence de particules de petites tailles (inférieures au micron) et apparaissant en clair. Les analyses EDS (Energy Dispersive Spectrometry) avaient révélé la présence de titane au sein de ces particules. Cette pollution vient probablement du réacteur utilisé pour préparer le support de catalyseur.

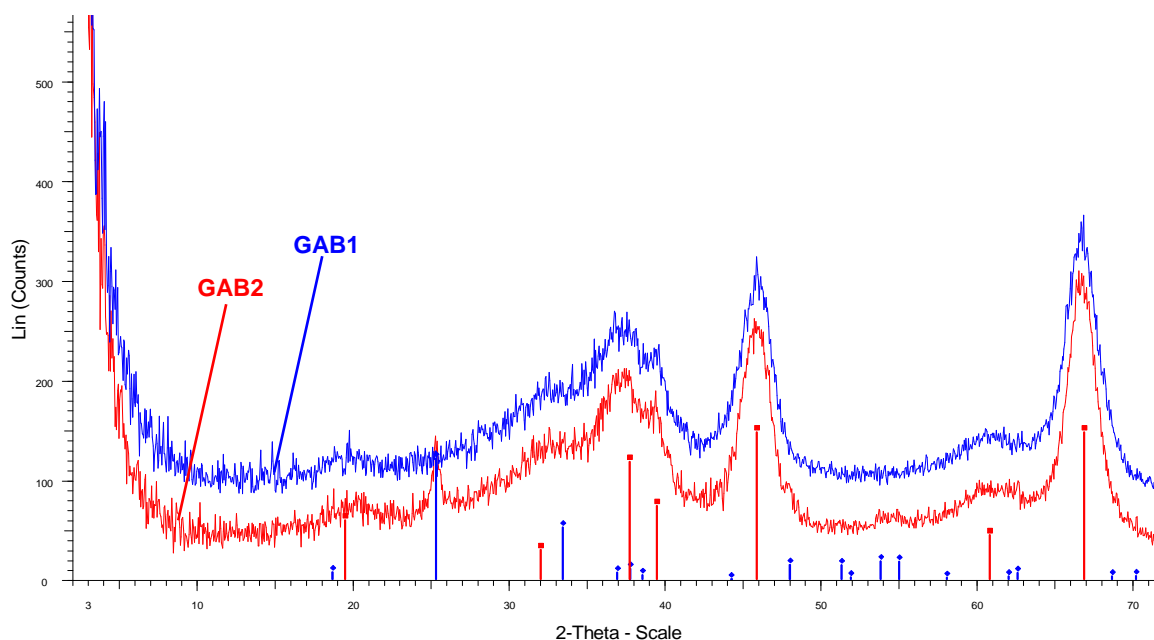


Figure I-16 : Diagramme de diffraction des rayons X pour GAB2 et pour GAB1

I-A-3-c. Conclusion sur la caractérisation

Les techniques d'adsorption-désorption d'azote et porosimétrie au mercure sont complémentaires. Les informations qu'elles fournissent (notamment sur le domaine mésoporeux) peuvent être comparées. Les surfaces spécifiques déterminées par porosimétrie Hg et par les méthodes BET et BJH sur la partie adsorption sont en bon accord. Les faibles différences observées viennent des hypothèses faites dans chaque modèle pour le calcul des surfaces spécifiques. De plus, vu la faible valeur du volume microporeux, nous pouvons raisonnablement penser que la différence entre les valeurs obtenues par porosimétrie mercure et adsorption d'azote n'est pas due à la microporosité.

Le bon accord entre les valeurs de volume mésoporeux déterminées par les deux méthodes (10% d'écart relatif) montre que les pores qui constituent la macroporosité sont totalement reliés entre eux.

Enfin, la taille des macropores permet de penser que la diffusion de nos molécules sondes ne sera pas gênée par leurs encombrements stériques.

Pour conclure sur cette partie, il est important de noter que les différences de tailles de mésopores observées par les différentes techniques (adsorption-désorption d'azote et porosimétrie mercure) diffèrent du fait de la polydispersité en taille des mésopores (et des macropores aussi). En effet, les pores ne sont pas réguliers et donc n'ont pas un seul diamètre. De plus, la porosimétrie au mercure nous donne une taille de seuil des pores.

I-B. Mesure de coefficient de diffusion par Résonance Magnétique à Gradient de Champ Pulsé (RMN-GCP)

La détermination des coefficients de diffusion par des méthodes de mesure fiables est l'un des buts de cette thèse et notamment en milieu confiné, c'est à dire à l'intérieur de milieux poreux. Il existe une multitude de techniques de mesure de coefficient de diffusion dans les liquides tel que la dispersion de Taylor [Taylor 1953; Bello 1994], la diffusion de lumière aux petits angles [Espinat 1992] ou encore les interféromètres [Gouy 1880; Caldwell 1956]. Mais ces techniques ne sont pas adaptées pour les mesures de coefficient de diffusion dans des liquides en milieu poreux. Nous avons recensé cinq méthodes de mesure des coefficients de diffusion dans les milieux poreux :

- mesure par résonance magnétique nucléaire à gradient de champ pulsé RMN-GCP (également désigné par l'acronyme NMR-PFG pour Nuclear Magnetic Resonance Pulsed Field Gradient) (Cf. §I-B),
- suivi de concentration d'un soluté dans une solution surnageante en contact avec le milieu poreux méthode dite en batch [Mieville 1989; Arribas-Picon 2001; Fekar 2002; Bazer-Bachi 2005],
- méthode dite en colonne ou courbes de percée [Ruthven 1984],
- diffusion quasi élastiques des neutrons (QENS) [Jobic 2000],
- microscopie confocale à fluorescence [Seebacher 2002].

Les deux dernières méthodes nécessitent des installations lourdes, c'est pourquoi elles n'ont pas été évaluées.

I-B-1. Principe de la résonance magnétique nucléaire

Cette méthode repose sur le magnétisme nucléaire. Contrairement à l'électron qui a toujours un spin égal à $1/2$, les noyaux atomiques présentent des spins variés. La résonance magnétique nucléaire est liée à l'interaction entre les spins et un champ magnétique appliqué B_0 . Les noyaux placés dans un champ magnétique sont décrits par leur moment magnétique μ défini par :

$$\mu = \gamma h I \quad \text{éq. I-9}$$

où : γ est le rapport gyromagnétique caractéristique du noyau

h est la constante de Planck

I est le spin

On comprend alors que les noyaux de spin nul n'ont pas de moment magnétique et donc ne donnent pas lieu à un signal RMN (c'est le cas du ^{12}C). Les noyaux ayant un spin non nul (^1H , ^{13}C , ...) possèdent un moment magnétique nucléaire μ (Figure I-17.a) i.e. il se comportent comme des aimants microscopiques [Goldman 1988]. Placés dans un champ magnétique \mathbf{B}_0 extérieur, continu, les moments magnétiques s'orientent soit dans le même sens que \mathbf{B}_0 (parallèles) soit dans le sens inverse de \mathbf{B}_0 (antiparallèles). L'interaction entre le moment magnétique nucléaire et le champ magnétique appliqué \mathbf{B}_0 peut être décrite en utilisant les lois classiques de l'électromagnétisme :

$$E = -\mu \cdot \mathbf{B}_0 = -\mu_z \cdot B_0 = \gamma h I B_0 \quad \text{éq. I-10}$$

Il y a alors levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du noyau en $(2I+1)$ niveaux distincts et équidistants, c'est ce que l'on appelle l'interaction Zeeman. Les $(2I+1)$ niveaux d'énergie sont séparés de $h\nu_0$ avec h la constante de Planck et ν_0 la fréquence de Larmor ($\nu_0 = \gamma B_0$).

Dans notre étude, nous utiliserons la RMN de l'hydrogène (^1H), nous raisonnerons donc dans la suite sur l'hydrogène.

Lorsque le système de spins est placé sous l'influence d'un champ magnétique \mathbf{B}_0 , la présence de moments magnétiques crée une aimantation magnétique totale \mathbf{M} (ou moment magnétique total) qui est la somme des moments magnétiques de chaque noyau ($\mathbf{M} = \sum \mu_i$). L'interaction entre l'aimantation totale \mathbf{M} et le champ magnétique \mathbf{B}_0 est régie par les lois de Maxwell :

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma \mathbf{B}_0 \wedge \mathbf{M} \quad \text{éq. I-11}$$

La solution de cette équation différentielle correspond à un mouvement de précession autour de l'axe z (selon \mathbf{B}_0) appelé mouvement de précession de Larmor (Figure I-17.b). A l'équilibre l'aimantation est notée \mathbf{M}_0 . Schématiquement, les aimantations nucléaires correspondant aux spins $+1/2$ tournent la tête en haut (parallèle), celles de spin $-1/2$, la tête en bas (anti-parallèle) (Figure I-17.b). L'état d'énergie $+1/2$ est un état plus stable que l'état d'énergie $-1/2$ qu'on pourra qualifier d'excité. Au repos, dans un champ magnétique B_0 , les deux sous-populations de spins $+1/2$ et spins $-1/2$ ne sont pas identiques. Le niveau d'énergie le plus stable (spin $+1/2$) est plus peuplé. L'aimantation \mathbf{M}_0 ne présente pas de composante transversale lors de l'équilibre. Il n'existe qu'une composante longitudinale dirigée dans le sens du champ B_0 .

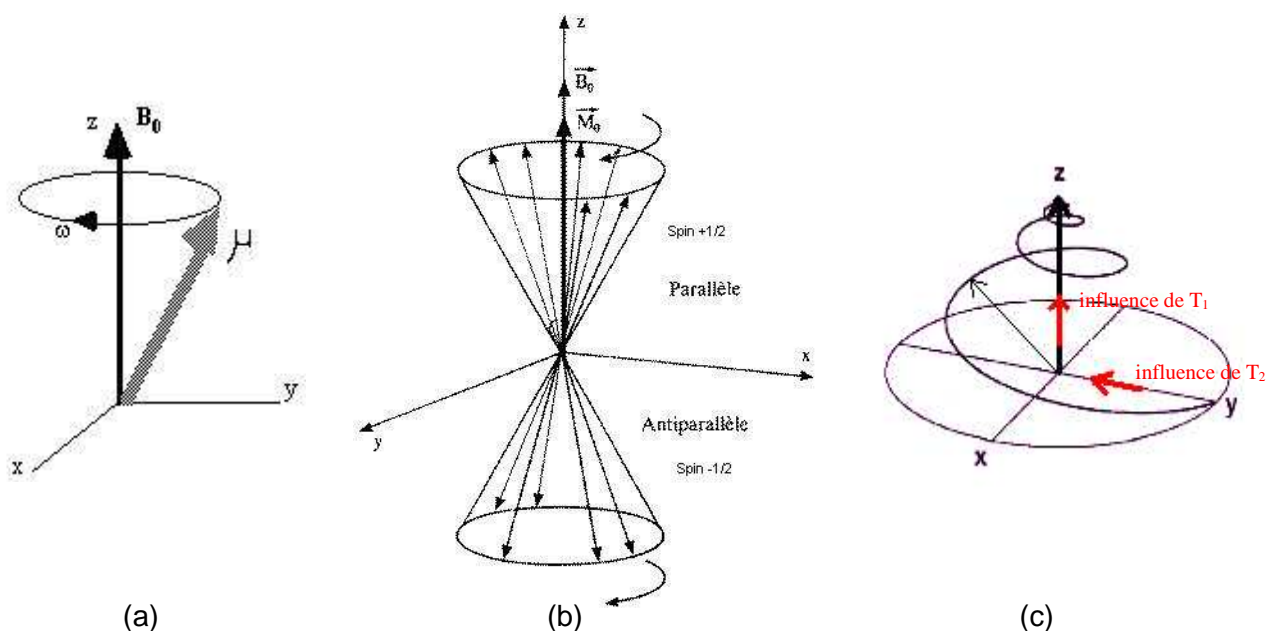


Figure I-17 : Description schématique de l'aimantation

Une séquence RMN peut être divisée en 3 étapes : la préparation, l'évolution du système et la détection du signal. L'étape de préparation consiste à introduire le système de spins dans le champ magnétique. Une aimantation totale \vec{M}_0 est créée le long de l'axe z avec un mouvement de précession à la fréquence de Larmor $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$. L'application d'un courant sinusoïdal à la fréquence de résonance de l'hydrogène dans une bobine d'axe perpendiculaire à \vec{B}_0 crée un champ magnétique \vec{B}_1 alternatif dans le plan xOy (Figure I-17.c), qui perturbe cette aimantation résultante. Tout se passe comme si \vec{M}_0 basculait et tournait autour de \vec{B}_1 dans un plan perpendiculaire à celui-ci.

La deuxième étape commence à l'arrêt de l'excitation, l'aimantation résultante \vec{M} n'est plus dans la direction du champ \vec{B}_0 mais fait un angle θ avec celui-ci. On a effectivement créé une composante transversale qui n'existait pas auparavant. L'aimantation résultante revient à sa position d'équilibre \vec{M}_0 en décrivant un mouvement complexe appelé relaxation. On peut la décomposer en une composante longitudinale qui retourne vers sa position d'équilibre \vec{M}_0 et une composante transversale qui décroît jusqu'à sa valeur d'équilibre, c'est à dire 0. Les phénomènes de relaxation longitudinale et transversale peuvent être décrits en utilisant les équations de Bloch :

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = \gamma(\vec{M} \wedge \vec{B})_{x,y} - \frac{M_{x,y}}{T_2} \quad \text{éq. I-12}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\vec{M} \wedge \vec{B})_z - \frac{(M_0 - M_z)}{T_1} \quad \text{éq. I-13}$$

Physiquement, le premier terme $\gamma(\mathbf{M} \wedge \mathbf{B})$ correspond au couplage entre le moment magnétique et le champ magnétique, les termes $\frac{M_z - M_0}{T_1}$ et $\frac{M_{x,y}}{T_2}$ sont liés au processus de relaxation du moment magnétique.

Ce phénomène de relaxation est caractérisé par deux constantes de temps : le temps de relaxation longitudinale ou temps de relaxation spin-réseau noté T_1 et le temps de relaxation transversale ou temps de relaxation spin-spin noté T_2 . C'est cette composante transversale de l'aimantation (M_{xy}) qui, en tournant devant la bobine a servi à l'excitation et travaille maintenant en réception, va induire dans cette bobine un signal sinusoïdal amorti : c'est le signal RMN.

L'angle de basculement θ est proportionnel à la quantité d'énergie électrique transmise à la bobine d'excitation, c'est à dire à la durée et à l'amplitude de cette excitation. On peut parfaitement déterminer un angle de basculement de 90° ou 180° en adaptant ces deux paramètres. Si la fréquence d'excitation n'est pas proche ou égale à la fréquence de résonance, le système ne modifiera pas sa position d'équilibre.

A l'équilibre $M_z = M_0$, après le basculement $M_z = 0$, le retour de M_z à sa valeur de départ M_0 est exponentielle : $M_z(t) = M_0.(1 - e^{-t/T_1})$. La constante de temps T_1 caractérise en quelque sorte un freinage. Elle dépend de la mobilité des atomes d'hydrogène ou de celle des molécules où ils sont engagés. T_1 sera d'autant plus court que ces hydrogènes seront liés à de grosses molécules [Canet 2002].

A l'équilibre $M_{xy} = 0$, après le basculement de 90° dans le plan xOy, on a $M_{xy} = M_0$, le retour de M_{xy} vers 0 est exponentiel $M_{xy}(t) = M_0.e^{-t/T_2}$. Cette décroissance de la composante transversale se fait généralement plus vite que ne le veut le simple retour à l'équilibre de la composante longitudinale. Ceci est due à la désynchronisation des aimantations élémentaires dans leur mouvement autour du champ \mathbf{B}_0 , désynchronisation qui est liée aux interactions entre les aimantations nucléaires de noyaux voisins. Ces interactions créent des modifications locales du champ magnétique, et sont responsables de ces déphasages qui vont détruire la composante transversale. Ce temps de relaxation T_2 est donc toujours inférieur ou égal au temps de relaxation T_1 . Il dépend lui aussi de la mobilité des atomes ou des molécules dans lesquelles ces atomes d'hydrogène sont engagés [Canet 2002].

I-B-2. Mesure et détermination des temps de relaxations

Préalablement à une expérience RMN-GCP, il est très utile de déterminer T_1 et T_2 afin de :

- choisir la séquence à utiliser (dépendante des valeurs de T_1 et T_2 (Cf. § I-B-5))
 - . Cas où $T_1 \approx T_2$: c'est le cas des milieux mobiles ou encore des milieux étendus, liquides non visqueux par exemple. On choisit alors une séquence de type écho de spin,
 - . Cas où $T_1 \gg T_2$: c'est le cas des milieux visqueux, des grosses molécules ou des milieux confinés. On utilise alors une séquence de type écho stimulé.

- Déterminer le délai D_I : en effet il est important d'observer un délai $D_I=5*T_I$ de manière à vérifier que le système revienne à l'équilibre.
- Savoir si l'expérience RMN-GCP est réalisable. Si T_2 est inférieur ou de l'ordre de la milliseconde, il est difficile, voire même, impossible de réaliser une expérience RMN-GCP.

I-B-2-a. Mesure de T_I par la technique d'inversion récupération

La séquence utilisée pour mesurer le temps de relaxation longitudinal est celle d'inversion récupération (inversion-recovery) résumée sur la Figure I-18

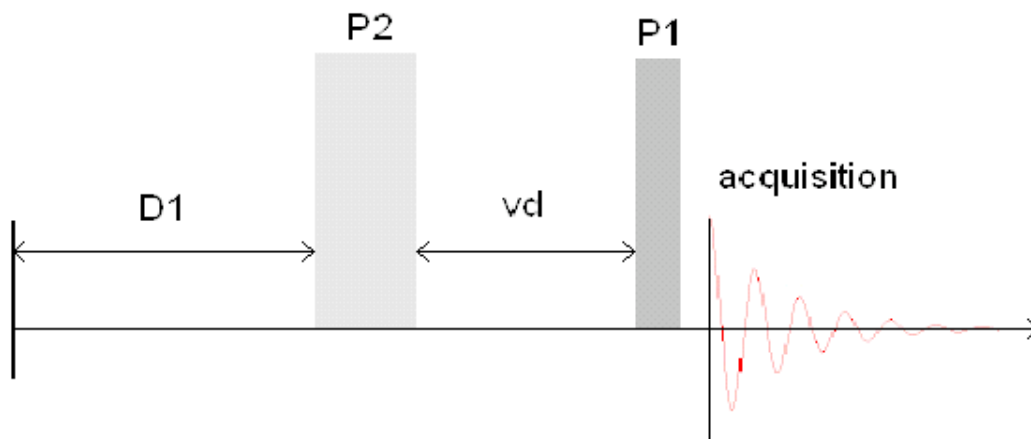


Figure I-18 : Séquence d'inversion - récupération pour la mesure de T_I

Le principe de l'expérience consiste à mesurer le signal RMN d'une séquence d'écho en faisant varier pas à pas le délai vd entre les impulsions $\pi(P_2)$ et $\pi/2(P_I)$. Le signal RMN est enregistré à l'issue de chaque valeur du délai vd . Les données relatives à chaque expérience permettent de tracer la courbe $I=f(vd)$. Le signal RMN en fonction du temps entre les impulsions suit une loi exponentielle. L'intensité du signal peut s'écrire sous la forme :

$$I(vd) = I(0) + P \exp\left(-vd/T_I\right) \quad \text{éq. I-14}$$

avec $I(0)$: l'intensité du signal au temps 0

P : le coefficient de proportionnalité défini par $P = -2I(0)$

vd : le délai entre 2 impulsions

T_I : le temps de relaxation spin-réseau

$I(vd)$: l'intensité du signal ^1H pour un délai vd

En traçant le logarithme, on obtient une droite dont le coefficient directeur est $-1/T_I$.

I-B-2-b. Mesure de T_2 par la technique CPMG

La séquence utilisée pour le temps T_2 est la séquence CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) [Meiboom 1958] résumée par la Figure I-19.

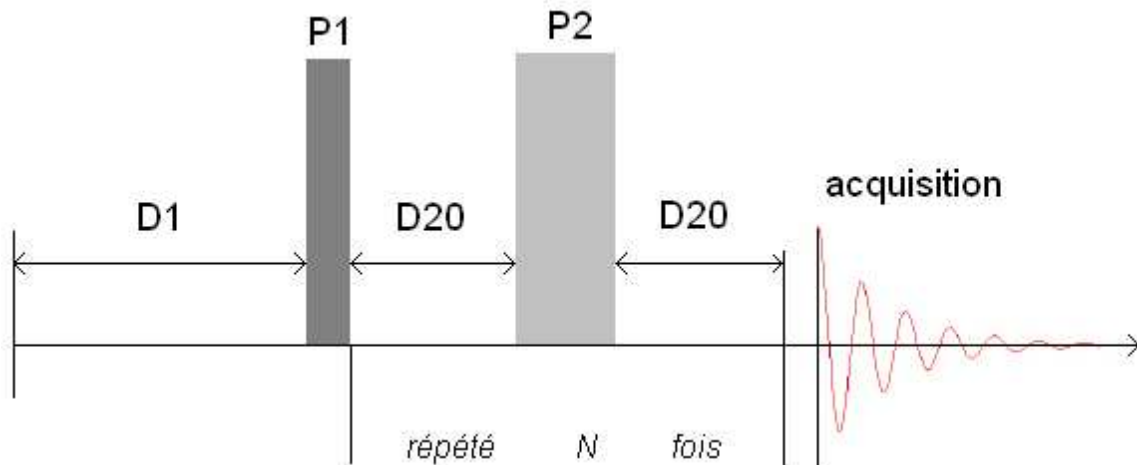


Figure I-19 : Séquence CPMG pour la mesure de T2

Le principe de la séquence CPMG est d'enregistrer une série de spectres correspondants au signal obtenu après N échos. L'opération $[D_{20}-P_2-D_{20}]$ est répétée autant de fois que nécessaire. Le temps D_{20} est choisi de telle sorte que $D_{20} > 50 \cdot P_2$.

A partir des résultats obtenus (l'aire des pics ou l'intensité des signaux, la valeur de D_{20} , et la valeur de N), la courbe d'évolution de l'intensité I en fonction du temps d'expérience est tracée. Elle vérifie l'équation :

$$I(t) = P \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad \text{éq. I-15}$$

Le tracé du logarithme de $I(t)$ donne une droite dont la pente représente $(-1/T_2)$.

I-B-3. Principe de la RMN-GCP

Les expériences de diffusion sont réalisées en utilisant une suite d'impulsions radiofréquence et de gradient de champ appelée séquence [Johnson 1999]. Elles permettent de mesurer un coefficient d'auto-diffusion [de Groot 1984]. Rappelons que les valeurs des temps de relaxation sont primordiales lors d'une mesure de coefficient de diffusion par RMN-GCP puisqu'elles imposent le choix de la séquence.

La détermination des coefficients de diffusion par RMN-GCP est basée sur le fait que l'atténuation du moment magnétique total est due aux mécanismes de relaxation et aux déplacements des spins sondés pendant le temps de l'expérience. La RMN-GCP permet de mesurer la contribution de la diffusion à l'atténuation du signal. Qualitativement, la RMN-GCP se déroule en trois étapes :

Dans un premier temps, une impulsion gradient est appliquée, ce qui correspond au déphasage spatial des spins, cette étape est nommée phase de codage de l'information.

Puis on laisse diffuser les spins pendant un temps donné.

Enfin on applique une nouvelle fois une impulsion gradient de même intensité et de même durée que la première, ceci constitue l'étape de déphasage spatial inversé des spins appelée aussi décodage de l'information.

Si nous décrivons plus précisément ce qui se passe lors d'une séquence de RMN-GCP, deux cas se présentent selon que les molécules observées diffusent ou non.

I-B-3-a. Cas où les molécules ne diffusent pas

Si un échantillon est soumis à un gradient de champ suivant la direction du champ magnétique permanent (dans la direction z), alors les molécules verront un champ magnétique non uniforme en z et dépendant de leur position. Ainsi, la vitesse de précession des molécules sera fonction de leur position via la dépendance spatiale du champ magnétique et elles perdront leur cohérence de phase (étape de déphasage spatiale). Une fois l'impulsion gradient terminée, les moments magnétiques tournent de nouveau à la même vitesse quelle que soit la position des molécules dans l'espace. Le basculement de 180° permet une inversion de l'aimantation nucléaire. La seconde impulsion gradient (de même durée, de même intensité et dans la même direction) fera tourner une fois encore les moments magnétiques à une vitesse dépendant de leur position. Si les molécules sont restées à la même altitude z (i.e. si elles n'ont pas diffusé suivant z), elles retrouveront leur aimantation initiale. La cohérence de phase est alors retrouvée, on a refocalisation de la vitesse de précession (étape de déphasage spatial inversé). Sans phénomène de diffusion, l'aimantation totale initiale mesurée suite à la première impulsion radiofréquence est conservée.

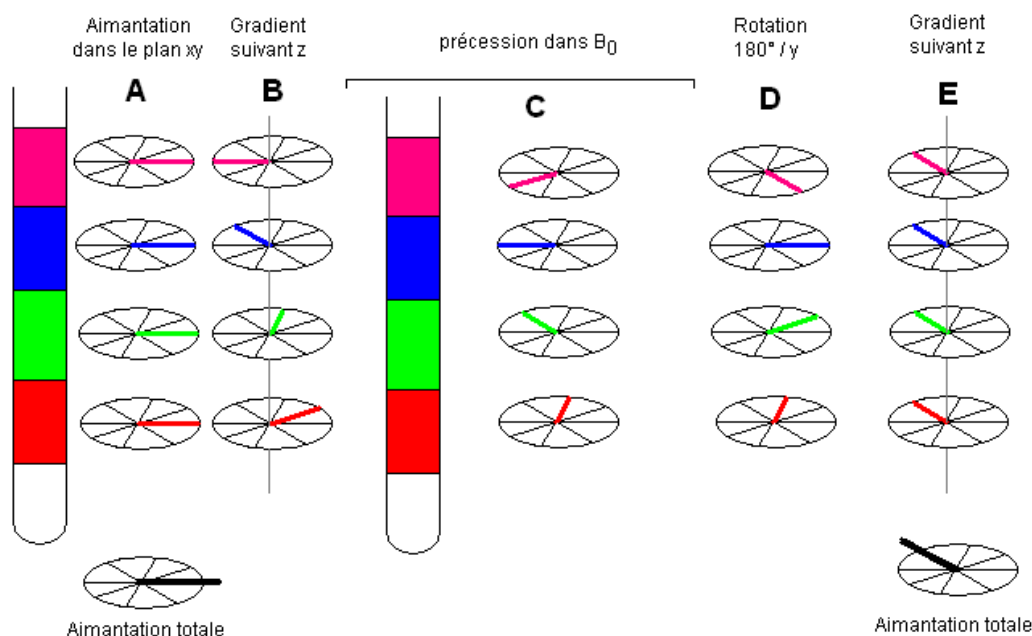


Figure II-20 : Évolution de l'aimantation totale d'un échantillon soumis à une séquence RMN-GCP dans le cas où il n'existe pas de diffusion [Quoineaud 2005]

I-B-3-b. Cas où les molécules diffusent

Dans le cas où les molécules subissent un mouvement de diffusion suivant z durant un temps Δ (appelé temps de diffusion) on observe une atténuation de l'écho proportionnelle au coefficient d'auto-diffusion et à la durée de cet intervalle. Qualitativement, les deux premières étapes sont identiques aux cas sans diffusion. En revanche, lors du temps de diffusion les molécules changent de position. Lorsque l'on applique la seconde impulsion gradient, les molécules ne retrouvent pas leur cohérence de phase, l'aimantation totale à la fin de l'expérience n'est pas égale à l'aimantation initiale. Cette atténuation est due au phénomène de diffusion. [Stilbs 1987]

Quantitativement, l'évolution de la cohérence d'un système de spins non couplés dans un champ magnétique \mathbf{B} est décrite par l'équation de Bloch-Torrey [Torrey 1956]:

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = \gamma (\mathbf{M} \wedge \mathbf{B}) - \frac{M_x \mathbf{e}_x + M_y \mathbf{e}_y}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \mathbf{e}_z + \nabla \cdot D \nabla (\mathbf{M} - \mathbf{M}_0) \quad \text{éq. I-16}$$

où \mathbf{M} est le moment magnétique

\mathbf{B} est le champ magnétique

γ est le rapport gyromagnétique du noyau observé

$\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ sont les vecteurs unitaires de la base vectorielle

Les deux premiers termes correspondent à l'évolution de l'aimantation sans diffusion (phénomènes de relaxation). Le dernier terme $\nabla \cdot D \nabla (\mathbf{M} - \mathbf{M}_0)$ est associé au processus de diffusion.

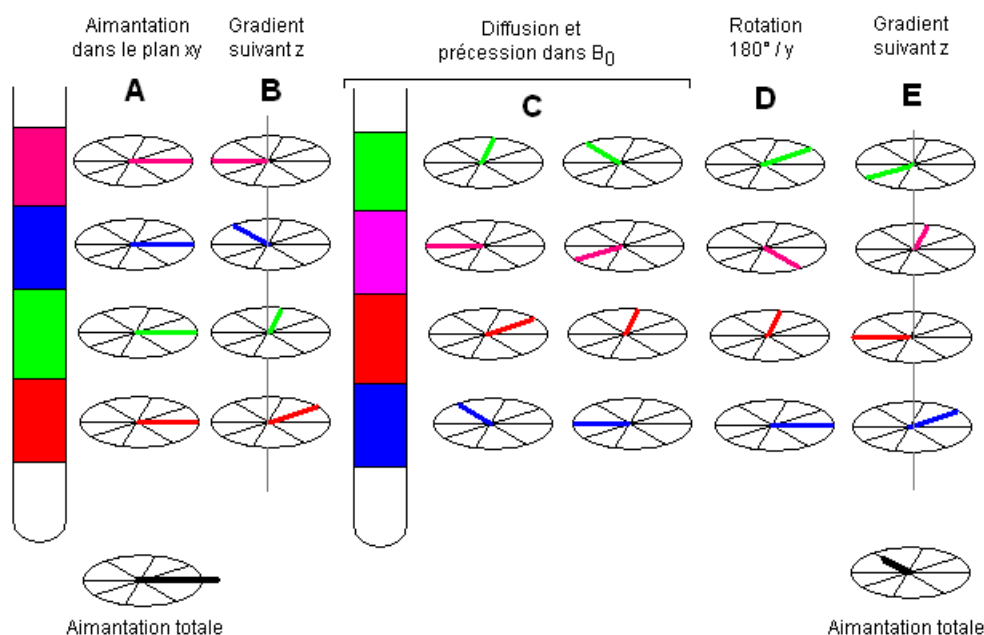


Figure II-21 : Évolution de l'aimantation totale d'un échantillon soumis à une séquence RMN-GCP dans le cas où il existe un phénomène de diffusion [Quoineaud 2005]

En fonction de la séquence utilisée, on résout l'équation de Bloch-Torrey afin d'obtenir le coefficient d'auto-diffusion à partir de l'atténuation (Ψ) du signal RMN, ceci représente un travail algébrique conséquent. Un traitement analytique a été appliqué pour résoudre l'équation dans le cas d'une séquence de type écho stimulé [Cotts 1989]. Certains préfèrent résoudre les équations numériquement [Price 1997b]. Le formalisme des opérateurs de spin utilisé par Ardelean et Kimmich [Ardelean 2003] constitue une alternative pour obtenir la fonction d'atténuation du signal. Ces derniers montrent que dans les expériences de RMN-GCP l'atténuation du signal peut s'écrire sous la forme :

$$\Psi(\Delta, \gamma \delta g) \propto \exp\left(-(\gamma \delta g)^2 D_s \Delta\right) \quad \text{éq. I-17}$$

où : Ψ : fonction d'atténuation

Δ : temps de diffusion

γ : rapport gyromagnétique du noyau observé

δ : durée de l'impulsion gradient

g : intensité de l'impulsion gradient (le gradient est superposé au champ permanent suivant la direction z et varie linéairement $\mathbf{B}' = g\mathbf{z}$)

D_s : coefficient d'auto-diffusion

A noter que l'équation (éq. I-17) est obtenue en faisant les hypothèses suivantes :

- le déplacement des molécules est «normal», i.e., la probabilité a une forme gaussienne et le déplacement carré moyen est linéaire en fonction du temps. Ceci est vérifié lorsque les trajectoires des particules sont aléatoires, le déplacement des molécules n'est pas restreint à l'échelle du temps de l'expérience et les molécules ne sont pas gênées les unes par rapport aux autres [Kimmich 2002].
- Dans le cas d'une diffusion isotrope dans un milieu homogène et infini (i.e. condition limite : $P \rightarrow 0$ quand $Z \rightarrow \infty$) la probabilité (appelée également propagateur) de trouver une particule s'étant déplacée de Z pendant l'intervalle de temps Δ est la solution de la deuxième loi de Fick qui a pour condition initiale $P(Z,0) = \delta(Z)$ (n.b. : ici δ représente la distribution de Dirac et non la durée de l'impulsion gradient) [Kärger 1988; Kärger 1992; Price 1997b] :

$$P(Z, \Delta) = (4\pi D_s \Delta)^{-1/2} \exp\left(-\frac{Z^2}{4 D_s \Delta}\right) \quad \text{éq. I-18}$$

La définition du déplacement moyen est : $\langle r^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} r^2 \rho_0 P(r, \Delta) dr$, ρ_0 étant la densité de particule. Nous retrouvons alors la loi d'Einstein liant le déplacement carré moyen au coefficient d'autodiffusion en 3 dimensions :

$$D_s = \langle r^2 \rangle / 6t. \quad \text{éq. I-19}$$

Lorsque nous nous trouvons en milieu confiné, il est important de savoir dans quelle mesure les hypothèses faites précédemment sont vérifiées. La solution de l'équation de diffusion (ici P) devient plus complexe lorsque l'on a des effets de bord (par exemple diffusion dans une sphère) et $P(Z, \Delta)$ n'est plus gaussienne [Crank 1975]. Les hétérogénéités s'étendant sur une échelle plus courte que celles pouvant être caractérisées par les expériences RMN-GCP peuvent être ignorées. Si ce n'est pas le cas, l'hypothèse du milieu homogène n'est plus valide. Cependant, ces cas sont traités en supposant le propagateur gaussien [Kärger 1992] :

$$P(r, \Delta) = \left(\frac{2\pi \langle r^2(\Delta) \rangle}{3} \right)^{-3/2} \exp \left(- \frac{r^2}{2 \langle r^2(\Delta) \rangle / 3} \right) \quad \text{éq. I-20}$$

où $\langle r^2(\Delta) \rangle$ désigne le déplacement carré moyen pendant le temps de diffusion Δ .

On peut utiliser la loi d'Einstein qui relie le déplacement carré moyen $\langle r^2(\Delta) \rangle$ à un coefficient de diffusion effectif D_e [Hollewand 1995] :

$$D_e = \langle r^2(\Delta) \rangle / 6\Delta \quad \text{éq. I-21}$$

Notons que si le milieu est homogène on a $D_s = D_e$.

I-B-4. Cas des milieux bimodaux

Le coefficient de diffusion effectif mesuré ne sera probablement pas le même si la molécule se trouve dans un macropore ou dans un mésopore. Or, lors de l'expérience RMN-GCP, on suit l'atténuation du signal, on a donc la contribution des différents coefficients de diffusion. D'une manière générale, le coefficient mesuré sera déterminé par la durée de l'intervalle de diffusion. Si pendant le temps d'observation, les déplacements moléculaires sont petits devant la taille moyenne des domaines mésoporeux, nous aurons accès au coefficient de diffusion effectif mésoporeux D_μ .

Lors d'une expérience de RMN-GCP, il est possible de distinguer la part due à la diffusion des molécules qui se déplacent dans les macropores, de la part due aux molécules situées dans les mésopores. Dans le cas général de système multi-phases avec un propagateur gaussien [Callaghan 1996] pour chaque phase (on entend par phase une région caractérisée par un coefficient d'autodiffusion et des temps de relaxation constants), l'atténuation peut être représentée sous la forme :

$$\Psi = \sum_i^N P_i' \exp \left(- (\gamma \delta g)^2 D_{s,i} \Delta_{eff} \right) \quad \text{éq. I-22}$$

où P_i' est la population apparente de noyaux résonant dans la phase i. Pour un système contenant deux régions, avec $D_A > D_B$ nous avons [Kortunov 2005] :

$$\Psi = P_A \exp \left(- (\gamma \delta g)^2 D_A \Delta_{eff} \right) + P_B \exp \left(- (\gamma \delta g)^2 D_B \Delta_{eff} \right) \quad \text{éq. I-23}$$

et le facteur pré-exponentiel est donné par l'ordonnée à l'origine de l'asymptote aux $(\gamma\delta g)^2\Delta_{eff}$ grands (Figure I-22). Il faut noter que ces modèles négligent l'échange de matière entre les différentes phases.

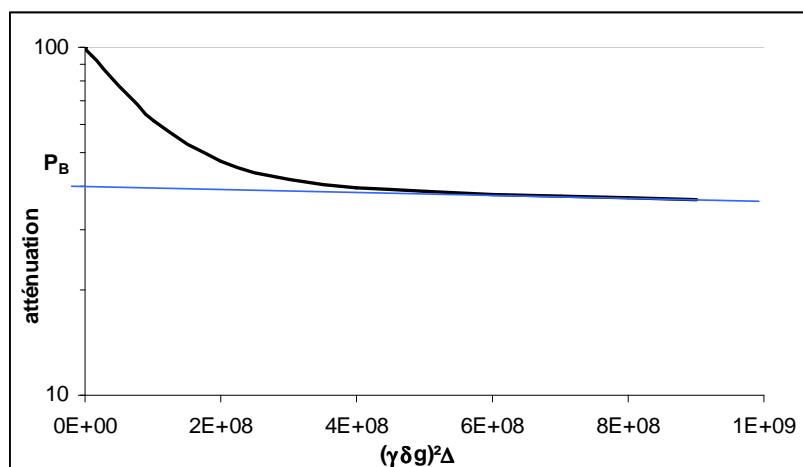


Figure I-22 : Forme de l'atténuation pour un système bimodal

I-B-5. Les séquences RMN-GCP

Nous avons vu que les signaux de RMN sont gouvernés par les temps de relaxation longitudinale T_1 et transversale T_2 reliés par l'inégalité $T_2 \leq T_1$ (eq. I-16). Le temps de diffusion des séquences peut être basé sur le temps de relaxation longitudinale, et nous utiliserons alors une séquence de type écho stimulé, ou sur le temps de relaxation transversale ce qui nous conduit à mettre en œuvre une séquence de type écho de spin de Hahn. Il est important de noter que les séquences basées sur le temps de relaxation transverse donnent des spectres ayant une intensité deux fois plus grande que celles basées sur le temps de relaxation longitudinal. Lorsqu'on a le choix, on utilisera donc une séquence basée sur T_2 . Il est donc nécessaire de mesurer les temps de relaxation afin de déterminer la séquence la plus adaptée.

I-B-5-a. Pulsed Gradient Spin Echo (PGSE)

Cette séquence est la plus connue, elle est basée sur une séquence de Hahn [Hahn 1950]. La séquence PGSE est régie par le temps de relaxation transversale (T_2). Cette séquence est constituée de deux impulsions radiofréquence l'une à 90° et l'autre à 180° . De part et d'autre de cette dernière impulsion nous appliquons une impulsion gradient de même intensité (g) et de même durée (δ) séparée par un temps (Δ) appelé temps de diffusion. (Figure I-23) Schématiquement, l'impulsion à 90° permet de basculer l'aimantation dans le plan (xy), le premier gradient permet de "marquer" les spins en fonction de leur position. L'impulsion à 180° inverse les cohérences qui seront ou non (s'il y a diffusion) compensées par la seconde impulsion gradient.

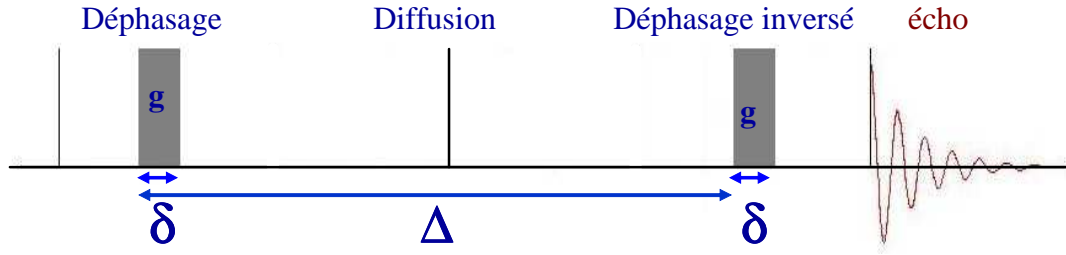


Figure I-23 : Séquence PGSE

Avec cette séquence, on mesure la composante du moment magnétique qui évolue dans le plan de mesure (xy) du début jusqu'à la fin de la séquence. Le temps de relaxation transverse est le paramètre limitant, il faut donc s'assurer que le temps total de la séquence est inférieur au temps T_2 . Cette séquence est bien adaptée à la mesure des coefficients de diffusion en liquide non contraint où l'on est dans le cas $T_1 \approx T_2$ et où T_2 est suffisamment long.

Si l'on résout l'équation de Bloch-Torrey ([Torrey 1956] éq. I-16) pour cette séquence nous arrivons à la fonction d'atténuation suivante [Stejskal 1965]:

$$\Psi = P(T_2). \exp\left(-D\gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) \quad \text{éq. I-24}$$

avec : P : facteur pré-exponentiel

γ : rapport gyromagnétique du noyau étudié ($2,68.10^8 \text{ T}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

D : coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

On peut poser $\Delta_{\text{eff}} = \Delta - \delta/3$ afin de se ramener à la forme classique.

I-B-5-b. Pulsed Gradient STimulated Echo (PGSTE)

La séquence PGSTE est dite à écho stimulé, elle est utilisée dans le cas où T_2 est trop petit pour utiliser une séquence PGSE classique alors que T_1 reste raisonnablement long [Tanner 1970]. Ce cas se rencontre dans les milieux confinés ou les milieux fortement visqueux.

Cette séquence permet de marquer spatialement l'aimantation longitudinale plutôt que l'aimantation transversale. La séquence PGSTE consiste en une première impulsion radiofréquence à 90° qui amène l'aimantation dans le plan transversal (plan de mesure (xy)). Celle-ci subit alors une impulsion gradient d'une durée δ et d'intensité g c'est-à-dire un marquage spatial. Une deuxième impulsion radiofréquence à 90° opposée à la première ramène l'aimantation selon z (qui redevient longitudinale), on laisse diffuser durant un intervalle de temps Δ durant lequel les phénomènes de relaxation seront gouvernés par T_1 . Une dernière impulsion radiofréquence à 90° transforme l'aimantation longitudinale en aimantation transversale que l'on soumettra à la deuxième impulsion gradient servant à refocaliser les spins. (Figure I-24)

$$\Psi = P(T_1, T_2). \exp\left(-D\gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) \quad \text{éq. I-25}$$

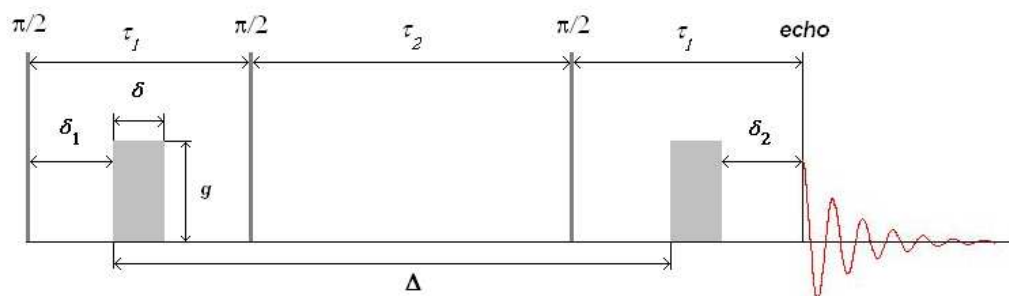


Figure I-24 : Séquence PGSTE

I-B-5-c. Pulsed Gradient STimulated Echo BiPolar (PGSTEBP)

La séquence à écho stimulé avec gradients de polarités alternées, PGSTEBP, est une variante de la PGSTE utilisant des gradients ayant des intensités opposées séparés par des impulsions radiofréquences. La séquence la plus utilisée est celle comportant 13 impulsions [Cotts 1989] représentée sur la Figure I-25, mais on en trouve de plus complexes dans la littérature [Sun 2003b]. Ce type de séquence est utilisé pour s'affranchir des gradients de champ magnétique internes aux milieux étudiés [Cotts 1989]. En effet, dans des matériaux hétérogènes, nous pouvons rencontrer des différences de susceptibilité magnétique ; c'est le cas notamment dans un milieu poreux saturé en liquide et l'on observe une différence de susceptibilité magnétique entre la phase liquide et la phase solide [Fordham 1996]. Les gradients internes se superposent alors aux gradients externes appliqués à l'échantillon lors de la mesure de coefficient de diffusion et ainsi perturbent l'expérience [Kärger 1989]. Dans le cas de champs externes faibles, les mesures de coefficient de diffusion ne sont pas perturbées si les gradients appliqués lors de l'expérience sont suffisamment importants [Galvosas 2004]. Dans le cas des mesures faites à haut champ, nous ne pouvons plus négliger les effets des gradients de champ internes et il est nécessaire d'utiliser des gradients de champ de polarités alternées.

Cette séquence est dépendante des temps de relaxation longitudinale pour le stockage de l'information (temps de diffusion) et transversale pour le codage-décodage. En pratique, le temps de codage τ doit être bien inférieur à T_2 (i.e. pour un T_2 faible cela impose une durée d'impulsion gradient faible) et le temps de diffusion Δ inférieur à T_1 .

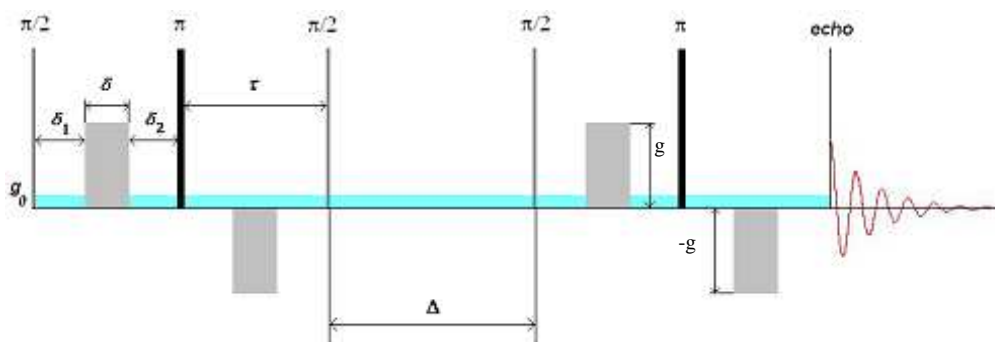


Figure I-25 : Séquence PGSTEBP

Après avoir résolu l'équation de Bloch-Torrey ([Torrey 1956] éq. I-16) pour une séquence PGSTEBP nous arrivons à la fonction d'atténuation suivante :

$$\Psi = P(T_1, T_2) \exp \left\{ -\gamma^2 D \left[\delta^2 (4\Delta + 6\tau - 2\delta/3) g^2 + 2\delta\tau(\delta_1 - \delta_2) g g_0 + \frac{4\tau^3}{3} g_0^2 \right] \right\} \quad \text{éq. I-26}$$

Les différentes notations font référence aux notations utilisées sur la Figure I-25, et g_0 représente le gradient de champ interne. Dans cette séquence, nous prenons $\delta_1 = \delta_2$ ce qui fait disparaître le terme croisé i.e. le second terme de l'exponentielle. Le terme en g_0^2 peut quant à lui être négligé si le temps de codage et décodage (τ) reste petit. Si τ reste petit, les molécules restent dans une région où les gradients internes sont constants lors de ces deux phases [Galvosas 2004].

Notons que le temps de diffusion effectif est modifié par rapport à la séquence PGSTE classique [Fordham 1996].

On arrive alors à la forme simplifiée :

$$\Psi = P(T_1, T_2) \exp \left\{ -\gamma^2 \delta^2 g^2 (4\Delta + 6\tau - 2\delta/3) D \right\} \quad \text{éq. I-27}$$

où l'on peut poser : $\Delta_{eff} = 4\Delta + 6\tau - 2\delta/3$

Il a été démontré dans la littérature que la fonction d'atténuation pouvait toujours s'écrire (quel que soit le nombre d'impulsions) sous la forme [Galvosas 2004]:

$$\Psi = \exp \left[-\gamma^2 D (A_p + A_c + A_b) \right] \quad \text{éq. I-28}$$

avec : A_i désignant les différentes contributions à l'atténuation du signal

A_p contribution du gradient

A_c contribution du terme croisé (interférence entre le gradient de champ interne et gradient de champ externe)

A_b contribution du champ interne

Les résultats expérimentaux sont exposés dans la suite du chapitre.

I-B-6. Appareillage et préparation des échantillons

I-B-6-a. Appareillage

Un spectromètre RMN haut champ est constitué d'une bobine supraconductrice plongée dans un bain d'hélium liquide. La température du bain (<4,2 K) assure la supraconductivité de la bobine, en lui permettant d'atteindre un champ magnétique intense. Afin d'éviter un choc thermique, le réservoir d'hélium est isolé de la température ambiante par un réservoir d'azote liquide. L'ensemble est fermé par une coque blindée pour atténuer le champ magnétique au niveau de la salle de travail. Le spectromètre est relié à une console DSX qui comprend la partie électronique (cartes mémoires, unité de contrôle de l'aimant et de l'acquisition, générateurs de fréquence, amplificateurs gradients ...).

Cette console est pilotée par un ordinateur qui permet l'acquisition et le traitement des données. Le champ magnétique est homogénéisé au niveau de l'échantillon par des bobines dites de *shim*.

Le spectromètre RMN utilisé pour les mesures est un spectromètre Brüker haut champ de type Avance 400 MHz (9,4 T). Il est équipé d'une sonde de diffusion de diamètre 5 mm spécialement conçue pour la réalisation d'expériences RMN-GCP et permettant d'atteindre des valeurs maximales du gradient égales à 9 T.m^{-1} (900 G.cm^{-1}). Les durées d'impulsion gradient sont de l'ordre de la milliseconde. Cette sonde permet de sonder des distances minimales de $3 \mu\text{m}$. Le coefficient de diffusion minimal observable est de l'ordre de $1 \text{ à } 5.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

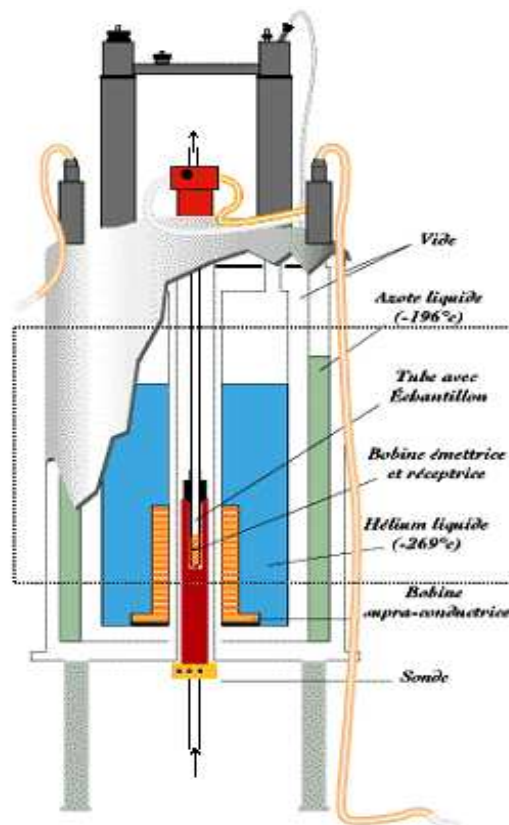


Figure I-26 : Description d'un spectromètre RMN haut champ

Les expériences sont menées à une température régulée à 21°C , cette régulation est réalisée grâce à une circulation d'air autour de l'échantillon et une résistance électrique. La bobine est refroidie à l'aide d'une circulation d'eau dont la température est ajustée par un bain thermostaté.

I-B-6-b. Préparation des échantillons

Les mesures sont effectuées dans des tubes RMN de diamètre 5 mm fermés hermétiquement par un septum et un film de paraffine afin de limiter les pertes par évaporation.

Pour les mesures en liquide non contraint (i.e. sans support de catalyseur), les tubes sont remplis avec les solutions contenant les molécules modèles. Le niveau du liquide dans le tube est ajusté pour être placé entièrement dans la bobine sans dépasser, ceci afin de ne pas créer d'artefact

dans la mesure. En effet, la régulation thermique de la sonde est effectuée au niveau de la bobine, si la température du liquide n'est pas homogène, un gradient de température apparaît et peut entraîner des mouvements de convection [Price 1997a].

Pour les mesures dans les supports de catalyseur :

- les tubes sont remplis d'extrudés de support de catalyseur. Ils sont positionnés verticalement. Puis, la solution contenant la molécule modèle que l'on désire étudier dans le solvant choisi, est introduite dans le tube,
- l'ensemble est mis au repos pour atteindre l'équilibre thermodynamique (au minimum 1 semaine),
- le surplus de solution est vidé. A noter qu'il reste, entre les extrudés, du liquide retenu par capillarité.

Dans tout les cas, avant d'effectuer une mesure, le tube est placé dans le spectromètre une demi-heure au moins avant de commencer la séquence, ceci afin de mettre l'échantillon à la température de mesure et d'être à l'équilibre thermodynamique sur l'ensemble de l'échantillon.

I-B-7. Résultats expérimentaux

Avant de faire les mesures de coefficient de diffusion des polystyrènes dans les milieux poreux nous avons effectué des expériences préliminaires :

- validation de la mesure des temps de relaxation sur de l'éthanol,
- étude des polystyrènes dans les solvants en milieu non contraint (liquide libre), mesure des temps de relaxation et des coefficients de diffusion,
- mesures des temps de relaxation en milieu restreint.

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, les mesures RMN se déroulent en deux parties : mesure des temps de relaxation, puis mesures des coefficients de diffusion. L'analyse des temps de relaxation dans ce travail n'aura pas pour but d'étudier la relation entre le temps de relaxation et la mobilité de la molécule, la structure du milieu poreux ou la couche de surface [Browntein 1977; Korb 1993; Korb 1996]. Elle ne servira qu'à choisir et valider le type de séquence utilisé pour obtenir les coefficients de diffusion.

Tout d'abord, afin de vérifier la validité des mesures du temps de relaxation longitudinal, nous avons effectué des tests sur une molécule dont le temps de relaxation longitudinal est tabulé [Canet 2002].

I-B-7-a. Validation de la méthode de mesure des T_1

Le temps de relaxation T_1 de l'éthanol, de formule $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$, a été étudié en RMN haut champ, ce qui permet d'accéder directement aux temps de relaxation longitudinale des différents protons (Figure I-28 et Figure I-29). Les résultats se trouvent dans le Tableau I-6. On note un bon accord (de l'ordre de 3%) entre nos valeurs et les valeurs tabulées. Cette vérification nous permet de valider la méthodologie de mesure du temps de relaxation longitudinal.

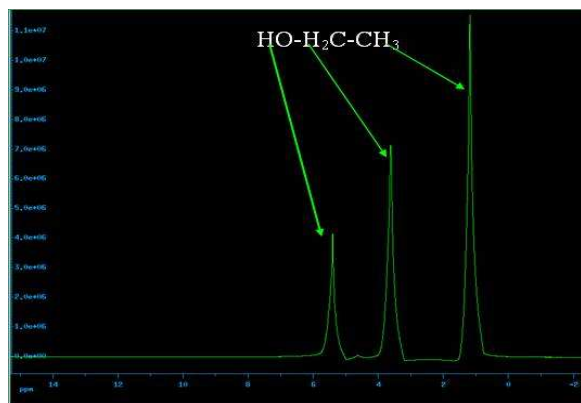


Figure I-27 : Spectre RMN de l'éthanol à 400 MHz

Tableau I-6 : Comparaison des T_1 mesurés et tabulés pour l'éthanol

proton	T_1 mesuré (s)	T_1 tabulé [Canet 2002] (s)
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	3,0	3,1
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	2,7	2,6

(expériences effectuées à température ambiante)

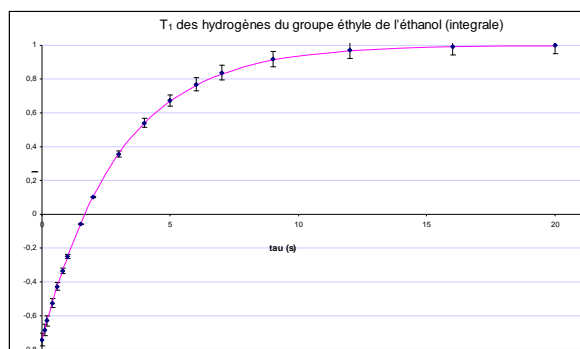


Figure I-28 : Mesure du T_1 des protons du groupe éthyle de l'éthanol

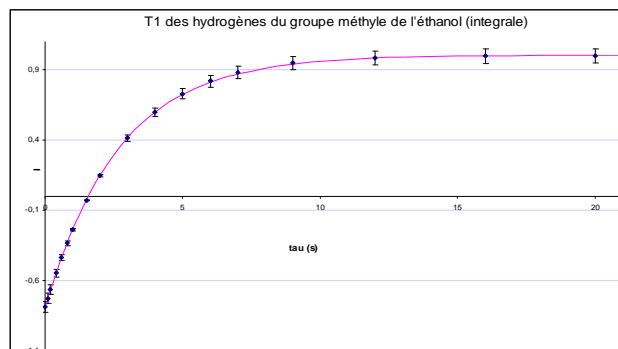


Figure I-29 : Mesure du T_1 des protons du groupe méthyle de l'éthanol

Nous nous sommes ensuite intéressés aux polystyrènes évoluant dans nos solvants d'étude.

I-B-7-b. Molécules modèles dans les solvants libres

Pour pouvoir comprendre et analyser les résultats des expériences en milieu poreux, il est nécessaire de connaître le comportement de nos molécules sondes dans un liquide libre. Au début du travail, nous avons réalisé une étude de l'anthracène dissous dans du CCl_4 à deux concentrations 0,01 et 0,1 % poids. Cette molécule, trop peu soluble (<0,15 % poids), a été abandonnée par la suite car elle ne permettait pas de réaliser des mesures satisfaisantes en milieu poreux (trop peu de signal). Puis nous avons étudié les trois polystyrènes PS_0 , PS_1 et PS_2 , dans les deux solvants libres CCl_4 et TCE

[Fleischer 1988a; Fleischer 1988b]. Ces expériences ont été réalisées à une concentration de 1% poids pour les PS₀, PS₁ et PS₂ et à une concentration de 0,1% poids pour les PS₁ et PS₂. L'effet de la concentration sur la valeur du coefficient de diffusion a pu être étudié sur PS₀, PS₁, PS₂ et l'anthracène. Nous développerons particulièrement les résultats pour l'anthracène et le PS₂ afin de décrire la méthodologie et discuterons simplement les résultats obtenus sur les deux autres polystyrènes. La mesure de ces temps est nécessaire, d'une part pour connaître le temps nécessaire au retour à l'équilibre ce qui est primordial lorsque l'on effectue une accumulation du signal avec un nombre de "scan" important (ce qui est le cas pour les expériences en milieu poreux), et d'autre part pour savoir si les séquences RMN-GCP sont applicables.

vi. Cas de l'anthracène

Le spectre de l'anthracène obtenu à 400 MHz se compose de 3 pics principaux situés entre 7 et 9 ppm (Figure I-30). Les autres pics correspondant à des impuretés se trouvant dans le CCl₄. Les mesures des temps de relaxation et des coefficients de diffusion seront effectuées en intégrant l'aire de ce massif de 3 pics.

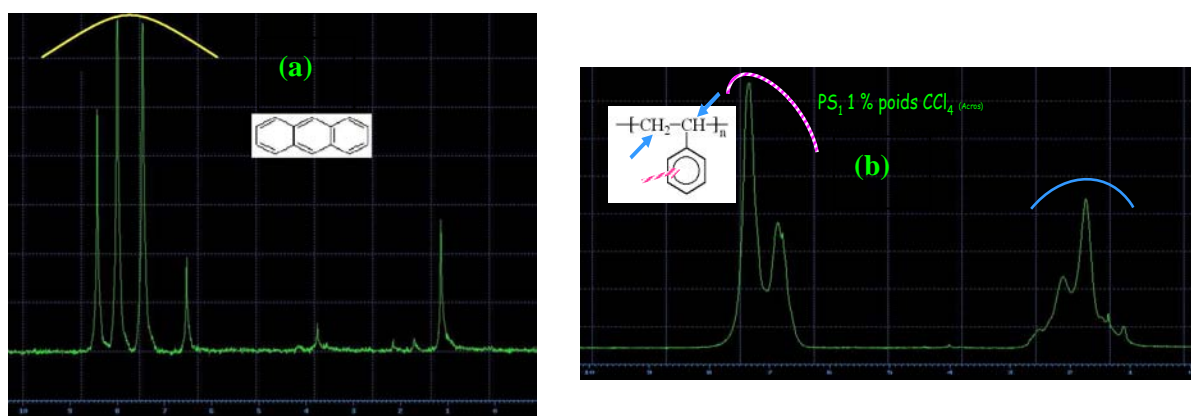


Figure I-30 : Spectres RMN des protons de (a) l'anthracène à 0,1% poids et du (b) PS₁ dans le CCl₄ à 400 MHz

Mesure des temps de relaxation

Comme nous l'avons vu au paragraphe I-B-3, avant d'effectuer une expérience RMN-GCP, nous devons d'abord mesurer les temps de relaxation. Nous avons donc déterminé ces temps de relaxation pour l'anthracène dans le CCl₄ pour deux concentrations 0,01% 0,1% poids. Les valeurs trouvées sont les suivantes :

- pour $c = 0,01\%$ poids : $T_1 = 2,3$ s et $T_2 = 2,1$ s
- pour $c = 0,1\%$ poids : $T_1 = 1,9$ s et $T_2 = 1,9$ s

On peut noter que les temps de relaxation diminuent avec l'augmentation de la concentration. Ces valeurs sont compatibles avec l'utilisation d'une séquence PGSE (i.e. le temps de diffusion est basé sur T_2)

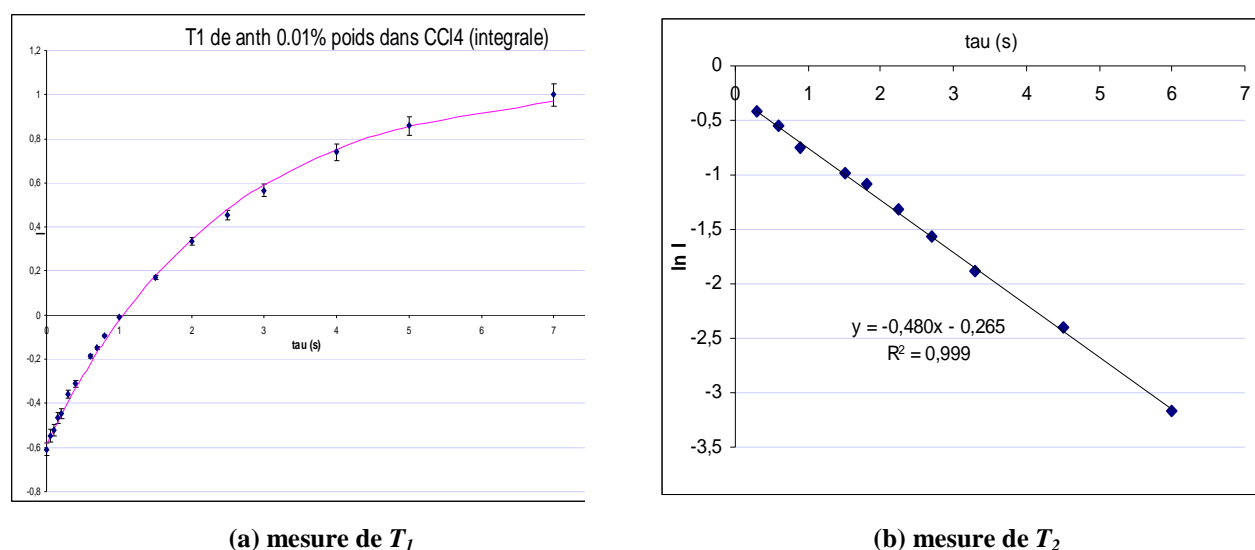


Figure I-31 : Mesure des temps de relaxation pour l'anthracène à 0,01% poids dans le CCl_4 à 400 MHz

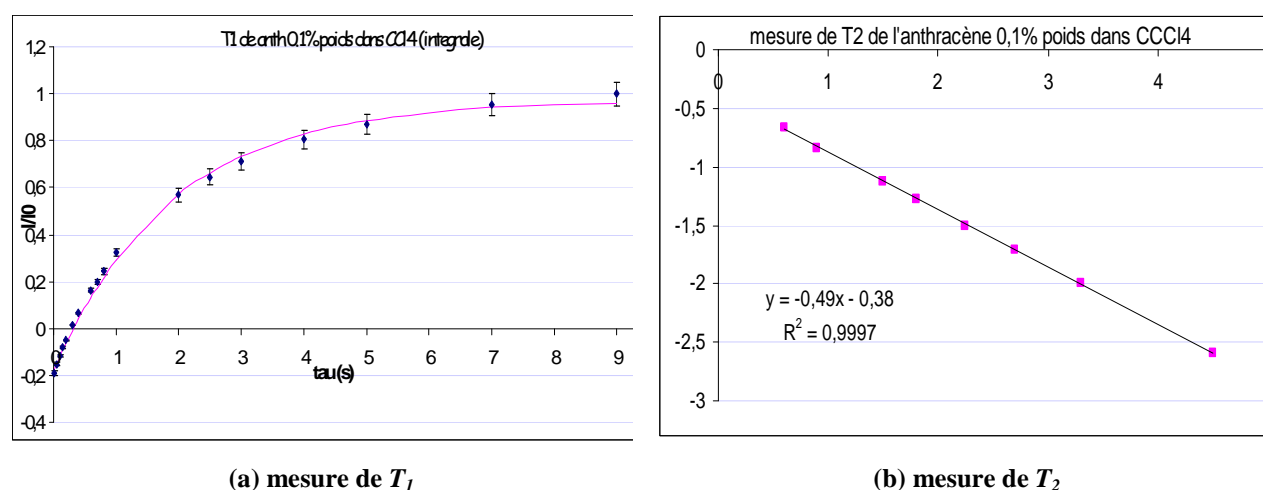
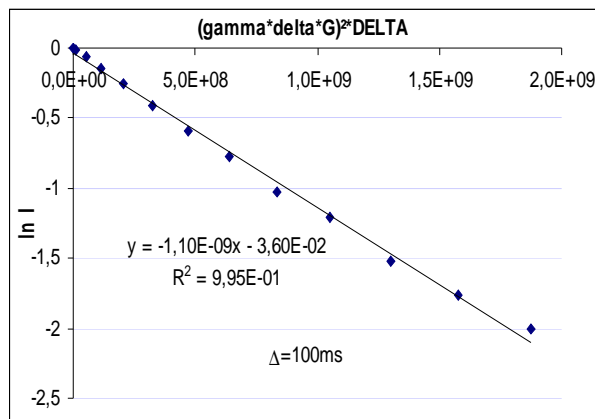


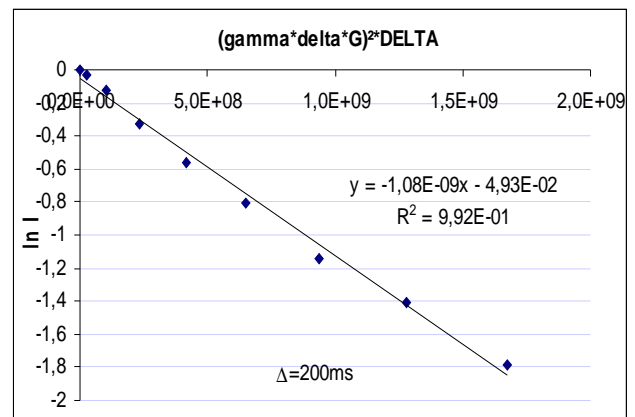
Figure I-32 : Mesure des temps de relaxation pour l'anthracène à 0,1% poids dans le CCl_4 à 400 MHz

Mesure du coefficient de diffusion

Les expériences RMN-GCP ont été menées sur les 2 solutions 0,01% et 0,1 % poids. En faisant varier le temps de diffusion Δ et la durée d'impulsion gradient δ . Les résultats sont consignés dans le Tableau I-7.

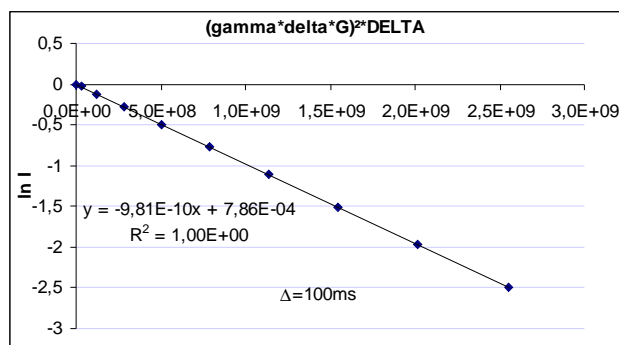


(a) $\Delta = 100 \text{ ms}$

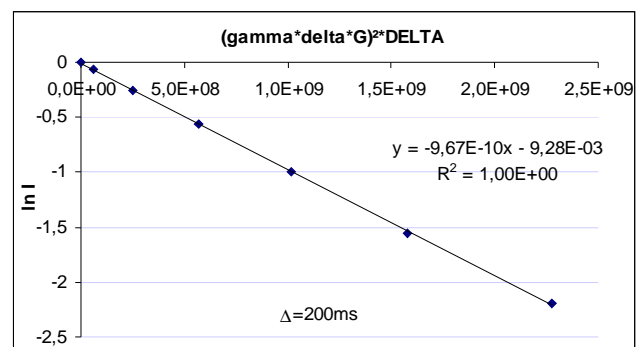


(b) $\Delta = 200 \text{ ms}$

Figure I-33 : Mesure du coefficient de diffusion moléculaire pour l'anthracène à 0,01% poids dans le CCl_4 à 400 MHz



(a) $\Delta = 100 \text{ ms}$



(b) $\Delta = 200 \text{ ms}$

Figure I-34 : Mesure du coefficient de diffusion moléculaire pour l'anthracène à 0,1% poids dans le CCl_4 à 400 MHz

Les mesures montrent que pour une concentration donnée les valeurs obtenues sont répétables à 2% près. Le coefficient de diffusion diminue lorsque la concentration augmente. On peut cependant admettre que son influence reste négligeable. En effet, lorsque l'on multiplie la concentration par 10, le coefficient de diffusion ne varie que de 10 %. Enfin, la mesure ne semble sensible ni aux temps de diffusion Δ ni à la durée de l'impulsion gradient δ , du moins dans la gamme utilisée.

Tableau I-7 : Coefficients de diffusion de l'anthracène dans le CCl₄ à 21°C

Concentration (% poids)	Δ (ms)	δ (ms)	D_{anth} (m ² .s ⁻¹)
0,01	100	1	$1,1.10^{-9}$
	100	1	$1,1.10^{-9}$
	100	2	$1,1.10^{-9}$
	200	1	$1,1.10^{-9}$
0,1	100	1	$9,7.10^{-10}$
	100	1	$9,8.10^{-10}$
	100	2	$9,7.10^{-10}$
	100	2	$9,8.10^{-10}$
	200	1	$9,7.10^{-10}$

vii. Cas du PS₀

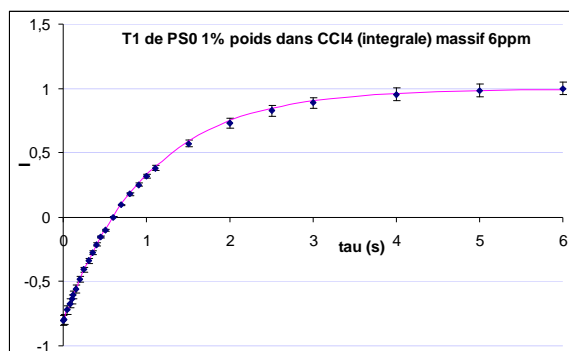
Le spectre des polystyrènes se compose de 2 massifs. L'un situé entre 6 et 8 ppm correspondant aux hydrogènes du cycle aromatique et l'autre situé entre 1 et 3 ppm correspondant aux hydrogènes aliphatiques. Les autres pics proviennent d'impuretés se trouvant dans le CCl₄ (Figure I-30-b). A la concentration de 1% poids, les pics des impuretés sont négligeables devant ceux des polystyrènes. Les mesures des temps de relaxation et des coefficients de diffusion sont effectuées en intégrant l'aire du massif situé entre 6 et 8 ppm.

Temps de relaxation

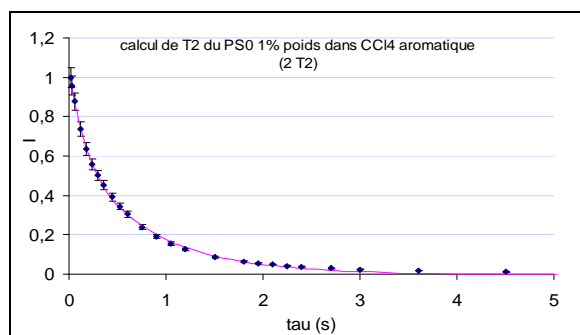
Les temps de relaxation ont été mesurés à 21°C avec un paramètre inter-écho de 1,5 ms. Les temps de relaxation des protons du PS₀ à une concentration de 1% poids sont regroupés dans le Tableau I-8. Les graphiques présentant les points expérimentaux avec les courbes d'optimisation des paramètres pour le CCl₄ et le TCE sont présentés respectivement sur la Figure I-35 et la Figure I-36.

Tableau I-8 : Temps de relaxation pour le PS₀ à 1% poids dans CCl₄ et TCE

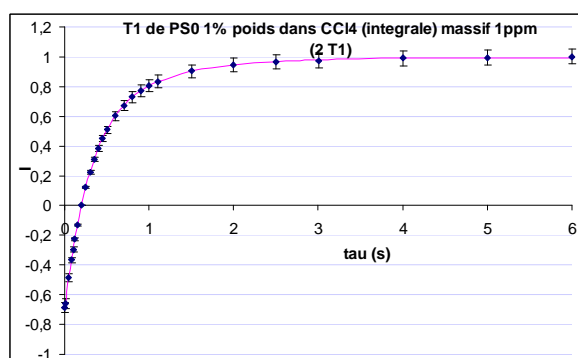
Solvant	Protons	T_1 (s)	T_2 (s) [facteur pré-exponentiel]
CCl ₄	Aliphatiques	0,3 [0,7]	0,1 [0,7]
		0,9 [0,3]	0,4 [0,3]
	Aromatiques	1,0	0,8 [0,6]
			0,2 [0,4]
TCE	Aliphatiques	0,3 [0,7]	0,1 [0,7]
		1,5 [0,3]	0,5 [0,3]
	aromatiques	1,1	0,9 [0,6]
			0,2 [0,4]



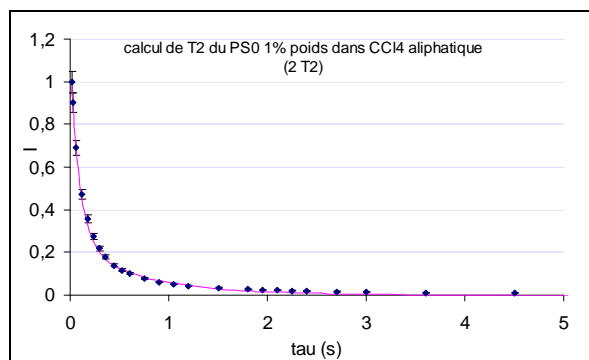
(a) T_1 pour le massif des protons aromatiques



(b) T_2 pour le massif des protons aromatiques

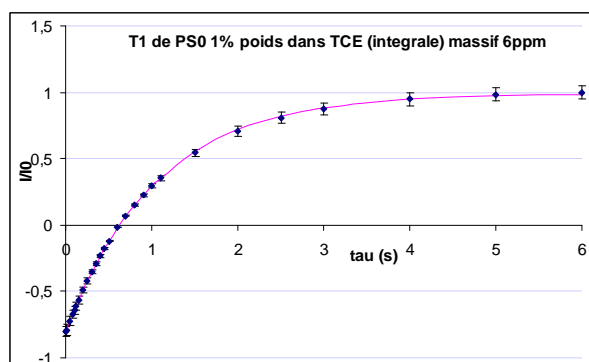


(c) T_1 pour le massif des protons aliphatiques

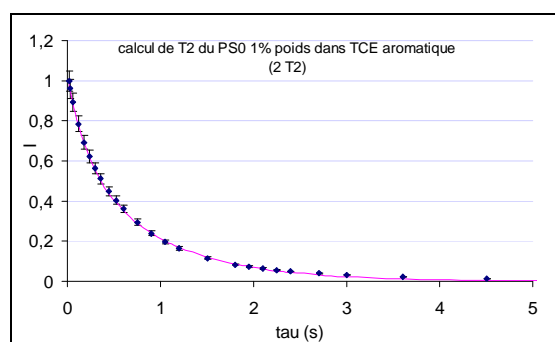


(d) T_2 pour le massif des protons aliphatiques

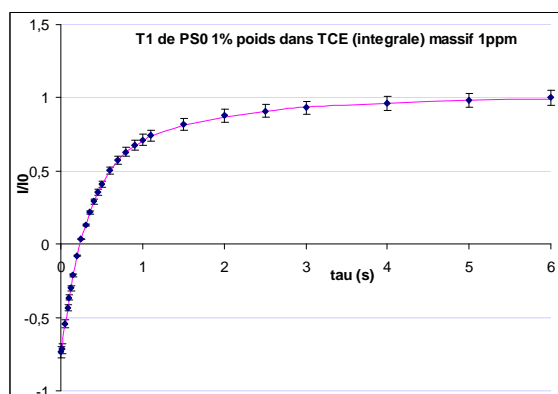
Figure I-35 : Exemple de mesure des temps de relaxation des protons du PS_0 dans le CCl_4



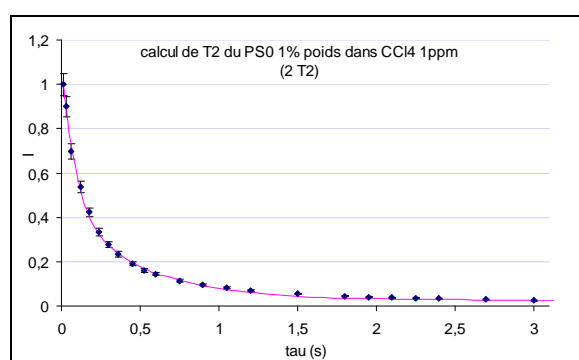
(a) T_1 pour le massif des protons aromatiques



(b) T_2 pour le massif des protons aromatiques



(c) T_1 pour le massif des protons aliphatiques



(d) T_2 pour le massif des protons aliphatiques

Figure I-36 : Exemples de mesures des temps de relaxation des protons du PS_0 dans le CCl_4

En ce qui concerne les protons du cycle aromatique, nous déterminons un temps de relaxation longitudinal qui est sensiblement le même pour les deux solvants. D'une manière générale, les valeurs sont plus élevées dans le TCE car ce solvant est moins visqueux, ce qui rend les molécules de polystyrène plus libres. En ce qui concerne le temps de relaxation transverse, on trouve deux temps pour les protons aromatiques. Ceux-ci correspondent, vu les facteurs pré-exponentiels, au groupe des protons en ortho (0,2 s) d'un coté et les protons en méta et para de l'autre.

En ce qui concerne les protons aliphatiques, nous trouvons deux temps de relaxation transverse et deux temps de relaxation longitudinale et des facteurs pré-exponentiels ayant un écart important. Ces temps de relaxation permettent d'effectuer les séquences basées sur T_2 (PGSE) et également celle basée sur T_1 (et T_2) (PGSTEBP).

Coefficient de diffusion

Nous avons utilisé une séquence de type écho stimulé à gradient bipolaire afin de pouvoir comparer ces résultats à ceux obtenus en milieu restreint. Les mesures sont effectuées sur le massif des protons aromatiques car il a une aire plus importante (5 protons au lieu de 3 pour le massif des aliphatiques). Les traitements réalisés sur le massif des aliphatiques, pour vérification des valeurs, donnent les mêmes résultats. Nous donnons ici une valeur moyenne pour chacun des solvants correspondant au coefficient de diffusion déterminé pour des temps de diffusion effectifs supérieur à 20 ms. Nous avons obtenus $3,9 \pm 0,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le tétrachlorure de carbone et $4,4 \pm 0,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le tétrachloroéthylène. Si nous comparons ces valeurs à celles attendues en utilisant la formule de Stokes-Einstein (en considérant un rayon de giration égale à 0,5 nm dans les deux solvants) nous avons respectivement 4,4 et $4,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ soit un écart d'environ 10 %. Ce résultat laisse à penser que nous avons sous-évalué le rayon de giration de PS_0 .

viii. Cas du PS_1

Le PS_1 a été étudié dans les deux solvants à deux concentrations 0,1 et 1 % poids pour le tétrachlorure de carbone et à la concentration de 1% poids pour le tétrachloroéthylène. Les valeurs des temps de relaxation sont consignées dans le Tableau I-9.

Temps de relaxation

Tableau I-9 : Temps de relaxation pour le PS_1 à 0,1 et 1 % poids dans CCl_4 et TCE

Solvant	concentration (% poids)	T_1 (s)	T_2 (s)
CCl_4	0,1	1,1	0,5 [0,6] 0,2 [0,4]
	1	1,1	0,5 [0,6] 0,2 [0,4]
TCE	1	1,1	0,4 [0,7] 0,2 [0,3]

Aux incertitudes de mesure près, les temps de relaxation sont les mêmes pour les deux solvants. Il n'y a pas d'influence de la concentration pour la gamme étudiée. Nous choisirons donc pour les expériences de diffusion un délai de $5 \times T_1$ soit 6 s en prenant une marge de sécurité.

Coefficient de diffusion

La démarche utilisée pour PS_0 a été appliquée pour PS_1 . Nous avons déterminé son coefficient de diffusion lorsqu'il est solubilisé respectivement dans le tétrachlorure de carbone et le tétrachloroéthylène. Nous avons obtenu pour le CCl_4 un coefficient de $2,2 \pm 0,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et pour le TCE un coefficient de $3,1 \pm 0,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Nous retrouvons le rayon de giration attendu en utilisant la formule de Stokes-Einstein pour le CCl_4 .

ix. Cas du PS_2

Pour le PS_2 les mêmes expériences ont été menées, c'est à dire mesures des temps de relaxation puis des coefficients de diffusion moléculaire. Ainsi, nous avons reporté les valeurs des temps de relaxation dans le Tableau I-10.

Temps de relaxation

Tableau I-10 : Temps de relaxation pour le PS_2 à 0,1 et 1 % poids dans CCl_4 et TCE

Solvant	concentration (% poids)	T_1 (s)	T_2 (s)
CCl_4	0,1	1,1	0,2[0,8] 0,8[0,2]
	1	0,9	0,3 [0,6] 0,1 [0,4]
TCE	1	1,0	0,3 [0,7] 0,1 [0,3]

Coefficient de diffusion

Une étude des mesures des coefficients de diffusion moléculaire a été effectuées par une séquence PGSE à 21°C sur deux solutions de concentration différentes en PS_2 . Nous avons fait varier les paramètres Δ et δ . Les résultats sont consignés dans le Tableau I-11.

Les mesures sont répétables à 2% près. Comme pour le PS_1 , la mesure avec des temps de diffusion courts est problématique et tend à surestimer le coefficient de diffusion. La valeur de la durée d'impulsion gradient δ ne semble pas influencer la mesure dans la gamme étudiée. En ce qui concerne l'influence de la concentration, nous pouvons faire la même remarque que pour les deux autres molécules modèles. L'augmentation de la concentration diminue le coefficient de diffusion

moléculaire mais son influence reste faible. Des mesures ont été faites en utilisant une séquence PGSTE-BP avec les mêmes temps de diffusion effectifs pour une concentration de 1 % poids, les résultats sont identiques.

En ce qui concerne le PS₂ dans le tétrachloroéthylène, nous avons déterminé un coefficient de diffusion de $8,4 \pm 0,2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Tableau I-11 : Coefficients de diffusion du PS₂ dans le CCl₄ à 21°C

Concentration	Δ (ms)	δ (ms)	D_{PS} (m ² .s ⁻¹)
0,1 (% poids)	15	0,8	$8,1 \cdot 10^{-10}$
	20	0,8	$6,8 \cdot 10^{-11}$
	20	0,8	$6,9 \cdot 10^{-11}$
	40	1	$6,6 \cdot 10^{-11}$
1 (% poids)	15	0,8	$7,0 \cdot 10^{-11}$
	20	0,8	$5,9 \cdot 10^{-11}$
	20	0,8	$6,0 \cdot 10^{-11}$
	20	1	$6,0 \cdot 10^{-11}$
	50	1	$6,0 \cdot 10^{-10}$

x. Conclusion sur la RMN-GCP en liquide non contraint

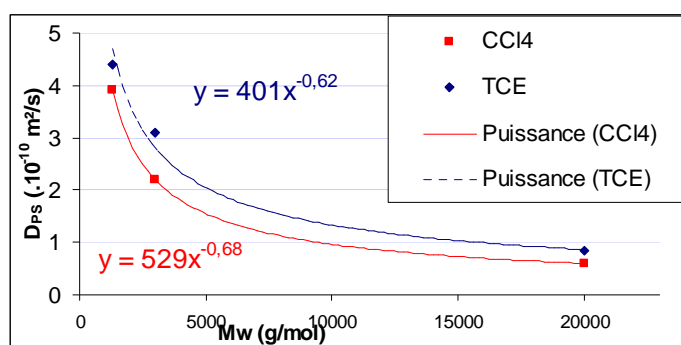


Figure I-37 : Coefficient de diffusion moléculaire de polystyrènes en fonction de leur masse molaire moyenne en poids

solution de 5 % poids $D_{PS} \propto M_w^{-0,63(\pm 0,05)}$ [Cosgrove 1994]. Dans notre cas nous avons un exposant de -0,68. Pour ce qui est des temps de relaxation, Cosgrove et al. trouvent un temps de relaxation spin-spin

Les résultats obtenus pour les polystyrènes dans le tétrachlorure de carbone sont en accord avec la littérature [Allorio 2003]. De plus, le coefficient de diffusion dans un bon solvant est théoriquement relié à la masse molaire du polystyrène par

$$D_{PS} \propto M_w^{-0,6} \text{ [Tanner 1971].}$$

Cosgrove et al. ont déterminé pour le polystyrène dans le CCl₄ à dilution infinie $D_{PS} \propto M_w^{-0,58(\pm 0,02)}$ et pour une

unique variant entre 0,2 et 0,3 s. L'exposant -0,62 est trouvé pour le tétrachlorure de carbone. Il semble donc que le tétrachloroéthylène solvate moins bien le polystyrène que le tétrachlorure de carbone.

La technique de détermination des coefficients de diffusion en milieu non contraint par RMN-GCP est robuste et fiable. L'étude des coefficients de diffusion moléculaire de nos molécules modèles a montré que lors des expériences RMN-GCP :

- la température doit absolument être contrôlée. En effet le coefficient de diffusion moléculaire est dépendant de la température. Ceci est en accord avec la relation de Stokes-Einstein.
- L'utilisation d'un temps de diffusion Δ court conduit à surestimer la valeur du coefficient de diffusion mesurée. La mesure est cependant répétable.
- La durée de l'impulsion gradient δ ne semble pas avoir d'incidence sur la mesure quand δ est proche de la milliseconde.

Les mesures de RMN-GCP sont répétables à 5 % près.

Il est à noter que nous trouvons par les mesures de RMN-GCP un seul coefficient de diffusion pour chaque polystyrène, ce qui indique que ceux-ci ont un indice de polydispersité proche de 1. Dans le cas contraire, nous trouverions une distribution de coefficients de diffusion [Fleischer 1985b; Håkansson 2000].

L'effet de la concentration est visible : pour les trois molécules, l'augmentation de concentration diminue le coefficient de diffusion. Ceci semble logique puisque plus le nombre de molécules de soluté est important, plus les molécules ont tendance à se « gêner » dans leurs déplacements. Des études de la variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration faites dans la littérature et comparées au calcul théorique utilisant le concept du *blob* [Fleischer 1985a] ont été effectuées et vont dans ce sens. Nous pouvons néanmoins conclure que l'utilisation d'un coefficient de diffusion dépendant de la concentration n'est pas impérative dans notre modèle vu la variation observée dans notre gamme de concentration, du moins dans un premier temps.

I-B-7-c. Polystyrènes dans les supports de catalyseur

Nous allons maintenant présenter les résultats des expériences de RMN-GCP en milieu poreux. Les spectres obtenus pour les expériences en milieu poreux présentent des pics très élargis et les massifs de pics ne sont plus très bien séparés. Cet élargissement des pics est dû à la différence de susceptibilité magnétique entre l'alumine et le fluide saturant les pores. Un autre facteur de cet élargissement peut être la mobilité réduite du fluide dans les pores.

Dans un premier temps, des mesures de temps de relaxation ont été testées, mais compte tenu du faible signal que nous avons obtenu, il aurait fallu accumuler un très grand nombre de *scan* pour obtenir une distribution des temps de relaxation corrects. Dans la mesure où les temps de relaxation sont surtout nécessaires pour déterminer le délai entre deux acquisitions, nous avons choisi de ne pas

effectuer ces expériences et d'utiliser le temps d'appareillage pour les expériences RMN-GCP. Nous avons donc utilisé les temps de relaxation des polystyrènes en liquide non contraint pour fixer les séquences RMN-GCP. Ce choix se justifie pour deux raisons : premièrement, il reste entre les grains de catalyseur du liquide interstitiel qui se comporte certainement comme un liquide non contraint ; deuxièmement, les temps de relaxation en milieu contraint sont habituellement inférieurs à ceux rencontrés en milieu non contraint.

Pour cette série d'expérience, nous avons utilisé uniquement des séquences PGSTE-BP afin de pallier les problèmes de gradient de champ magnétique interne qui apparaissent dans les expériences en milieu poreux du fait des différences de susceptibilité magnétique [Galvosas 2004].

L'obtention de la courbe d'atténuation du signal RMN s'est avérée délicate. En effet, le signal est peu intense du fait de la faible densité de protons présents dans l'échantillon. Ceci est dû au fait que le diamètre du tube est petit ce qui ne permet pas de sonder un grand volume d'extrudés. Il faut ajouter à cela le fait que nous travaillons avec une solution de concentration relativement faible (1% poids). Enfin, ce volume est encore réduit du fait que nous sommes en milieu poreux, c'est-à-dire que les polystyrènes sont contenus uniquement dans la porosité (~75%) des grains de catalyseurs. De plus, comme nous l'avons dit, nous voulons suivre l'atténuation du signal, ce qui implique qu'à la fin des courbes le signal est très faible. Il en ressort qu'il est nécessaire d'accumuler fortement le signal. Il faut typiquement deux à trois jours pour obtenir une courbe d'atténuation. Les résultats sont présentés dans les paragraphes suivants.

xi. Résultats expérimentaux

Nous présentons pour chaque système les courbes d'atténuation pour des temps de diffusion différents. La longueur sondée pendant un temps de diffusion Δ est évaluée par la loi d'Einstein (avec D représentant le coefficient de diffusion des polystyrènes dans la macroporosité ou la mésoporosité) :

$$\sqrt{\langle r^2 \rangle} = \sqrt{6D\Delta} \quad \text{éq. I-29}$$

Les longueurs typiquement sondées sont reportées dans le Tableau I-12. Nous voyons que nous restons toujours inférieur à la taille des domaines mésoporeux déterminée par MEB.

Tableau I-12 : Longueurs sondées pendant les expériences RMN-GCP

$D \text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$\Delta \text{ (ms)}$	$\sqrt{\langle r^2 \rangle} \text{ (}\mu\text{m)}$
4.10^{-10} (PS ₀ CCl ₄ dans macroporosité)	20	7
	100	15
1.10^{-12} (PS ₂ CCl ₄ dans mésoporosité)	30	0,5
	200	1

Les courbes en continu sur chaque graphique correspondent aux ajustements de la formule éq.I-23 sur les points expérimentaux. Les paramètres issus de cet ajustement sont reportés dans les tableaux suivant les figures. Les cases grisées des tableaux signalent les valeurs aberrantes, soit dues à une courbe trop peu atténuée, soit dues à un problème de surface du catalyseur. On remarque que pour le GAB1, certaines expériences montrent un coefficient de diffusion supérieur au coefficient de diffusion moléculaire (Tableau I-18). Pour illustrer ce phénomène, nous avons placé sur un même graphique (CF. Figure I-43) un même système présentant ce problème (pente plus grande à l'origine pour les courbes représentées par les points vides) superposé avec des courbes "correctes". Cette perturbation du signal est certainement due à la présence d'eau à la surface du GAB1. Même si les deux alumines (GAB1 et GAB2) sont fortement hydrophiles, les conditions de calcinations douces ont été utilisées pour le support GAB1 (au-delà de la température utilisée, 200 °C, la morphologie de ce support change), nous n'avons donc certainement pas enlevé tous les protons de surface des alumines. Le maximum de précautions a été pris pour s'affranchir de l'adsorption d'eau sur les solides (transfert rapide, stockage des supports dans une étuve à 130°C), cependant, dans certains cas, ce phénomène a encore été observé. Enfin, nous avons systématiquement, pour les temps court, un coefficient de diffusion macroporeux surestimé, comme observé dans le cas de liquide non contraint.

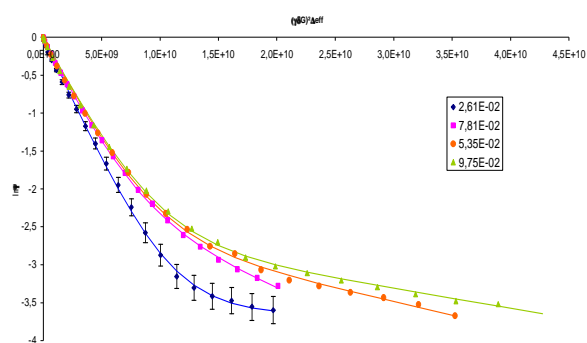


Figure I-38 : Mesure des coefficients de diffusion de PS_0 dissous dans du CCl_4 dans GAB2

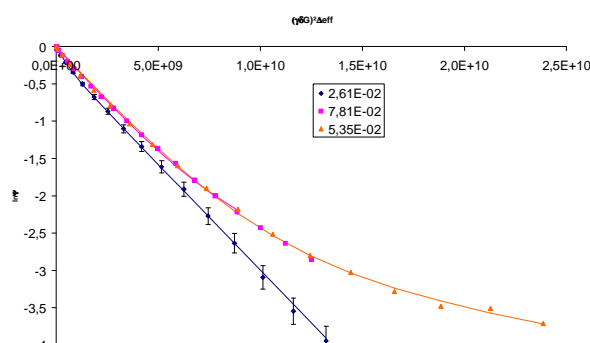


Figure I-39 : Mesure des coefficients de diffusion de PS_0 dissous dans du CCl_4 dans GAB1

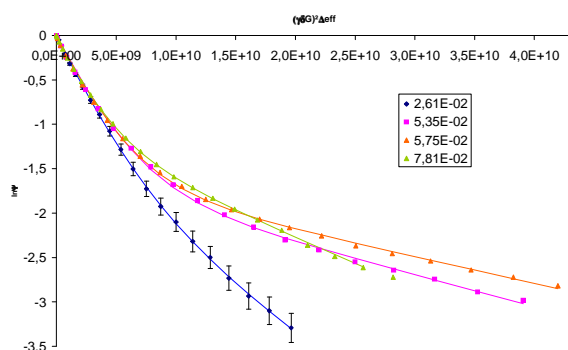


Figure I-40 : Mesure des coefficients de diffusion de PS_0 dissous dans du TCE dans GAB2

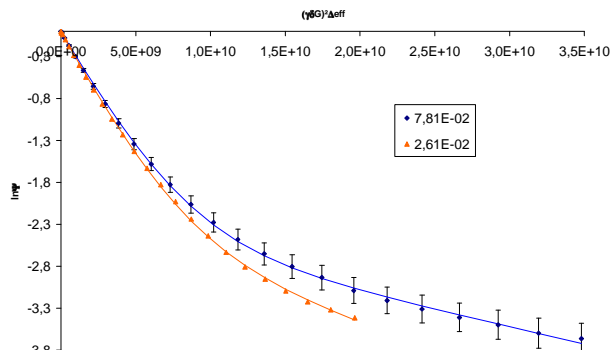


Figure I-41 : Mesure des coefficients de diffusion de PS_0 dissous dans du TCE dans GAB1

Tableau I-13 : PS₀ CCl₄ GAB2

Δ_{effectif} (ms)	P_{Macro}	$P_{\text{més0}}$	$D_{\text{Macro}} (.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1})$	$D_{\text{més0}} (.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1})$
26,1	-	-	3,4	-
53,5	0,91	0,09	3,1	3
78,1	0,88	0,12	3,3	6
97,5	0,92	0,08	3,0	2

Tableau I-14 : PS₀ CCl₄ GAB1

Δ_{effectif} (ms)	P_{Macro}	$P_{\text{més0}}$	$D_{\text{Macro}} (.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1})$	$D_{\text{més0}} (.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1})$
26,1	-	-	3,2	-
53,5	0,92	0,08	3,1	5
78,1	-	-	3,0	-

Tableau I-15 : PS₀ TCE GAB2

Δ_{effectif} (ms)	P_{Macro}	$P_{\text{més0}}$	$D_{\text{Macro}} (.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1})$	$D_{\text{més0}} (.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1})$
26,1	0,76	0,24	3,3	1
53,5	0,80	0,20	3,1	4
57,5	0,79	0,21	3,2	3
78,1	0,67	0,33	3,7	6

Tableau I-16 : PS₀ TCE GAB1

Δ_{effectif} (ms)	P_{Macro}	$P_{\text{més0}}$	$D_{\text{Macro}} (.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1})$	$D_{\text{més0}} (.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1})$
26,1	0,89	0,11	3,5	6
78,1	0,90	0,10	3,3	4

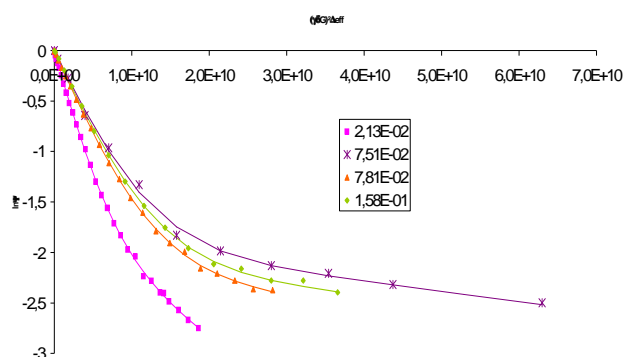


Figure I-42 : Mesure des coefficients de diffusion de PS₁ dissous dans du CCl₄ dans GAB2

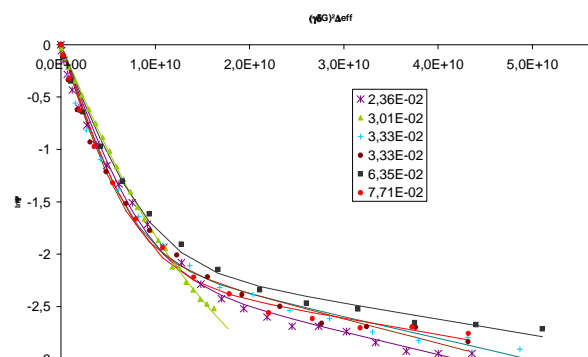


Figure I-43 : Mesure des coefficients de diffusion de PS₁ dissous dans du CCl₄ dans GAB1

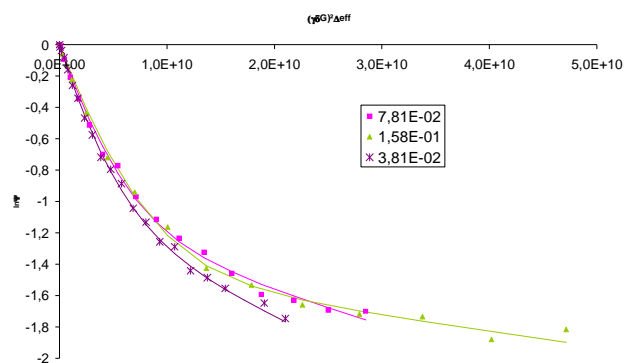


Figure I-44 : Mesure des coefficients de diffusion de PS₁ dissous dans du TCE dans GAB2

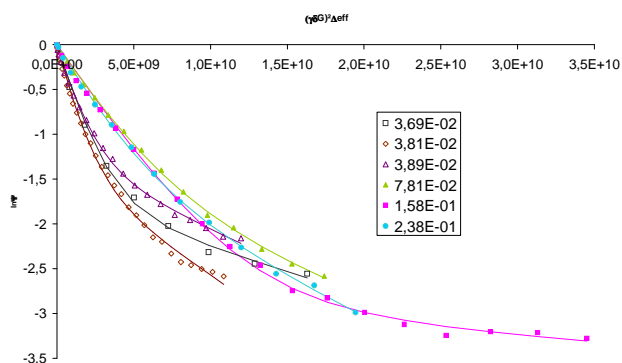


Figure I-45 : Mesure des coefficients de diffusion de PS₁ dissous dans du TCE dans GAB1

Tableau I-17 : PS₁ CCl₄ GAB2

Δ_{effectif} (ms)	P_{Macro}	$P_{\text{més0}}$	D_{Macro} ($\cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D_{\text{més0}}$ ($\cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
21,3	0,83	0,17	3,2	5
75,1	0,85	0,15	1,9	1
78,1	0,88	0,12	2,0	1
158	0,87	0,13	1,9	1

Tableau I-18 : PS₁ CCl₄ GAB1

Δ_{effectif} (ms)	P_{Macro}	$P_{\text{més0}}$	D_{Macro} ($\cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D_{\text{més0}}$ ($\cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
23,6	0,88	0,12	2,9	2
30,0	0,82	0,18	2,5	7
33,3	0,86	0,14	3,2	2
33,3	0,85	0,15	3,4	2
63,5	0,87	0,13	2,7	2
77,1	0,88	0,12	3,1	2

Tableau I-19 : PS₁ TCE GAB2

Δ_{effectif} (ms)	P_{Macro}	$P_{\text{més0}}$	D_{Macro} ($\cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D_{\text{més0}}$ ($\cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
38,10	0,66	0,34	3,0	3
78,10	0,68	0,32	2,7	2
158	0,76	0,24	2,3	1

Tableau I-20 : PS₁ TCE GAB1

Δ_{effectif} (ms)	P_{Macro}	$P_{\text{més0}}$	$D_{\text{Macro}} (.10^{-10} \text{ m}^2 .\text{s}^{-1})$	$D_{\text{més0}} (.10^{-11} \text{ m}^2 .\text{s}^{-1})$
78,1	0,79	0,21	3,0	6
158	0,94	0,06	2,6	2
238	0,74	0,26	3,5	8

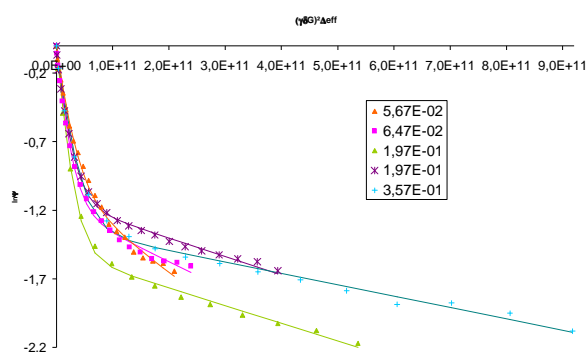


Figure I-46 : Mesure des coefficients de diffusion de PS₂ dissous dans du CCl₄ dans GAB2

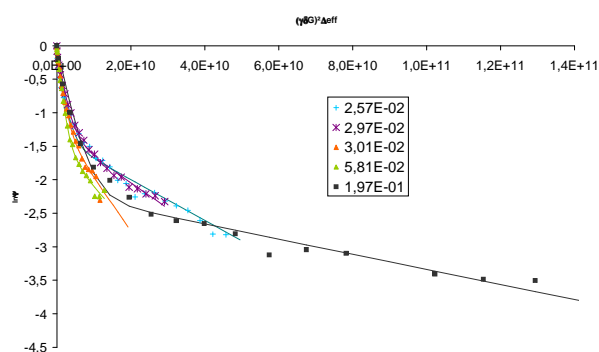


Figure I-47 : Mesure des coefficients de diffusion de PS₂ dissous dans du CCl₄ dans GAB1

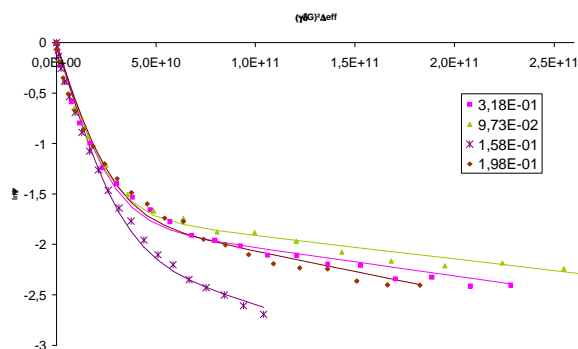


Figure I-48 : Mesure des coefficients de diffusion de PS₂ dissous dans du TCE dans GAB2

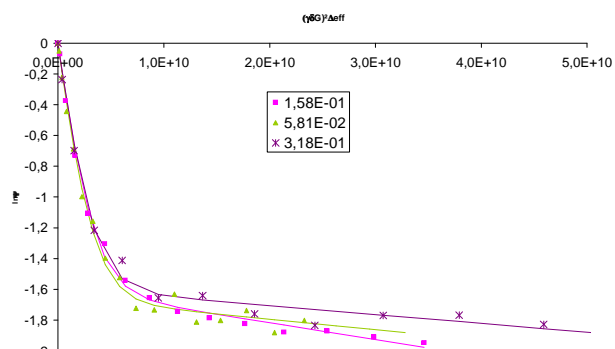


Figure I-49 : Mesure des coefficients de diffusion de PS₂ dissous dans du TCE dans GAB1

Tableau I-21 : PS₂ CCl₄ GAB2

Δ_{effectif} (ms)	P_{Macro}	$P_{\text{més0}}$	$D_{\text{Macro}} (.10^{-11} \text{ m}^2 .\text{s}^{-1})$	$D_{\text{més0}} (.10^{-12} \text{ m}^2 .\text{s}^{-1})$
56,7	0,64	0,36	4,2	3
64,7	0,69	0,31	5,4	2
197,5	0,78	0,22	5,5	1
197,5	0,68	0,32	5,1	1
357	0,73	0,27	4,1	1

Tableau I-22 : PS₂ CCl₄ GAB1

$\Delta_{\text{effectif}} \text{ (ms)}$	P_{Macro}	$P_{\text{mésos}}$	$D_{\text{Macro}} (10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{\text{mésos}} (10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
25,7	0,75	0,25	5,5	3
29,7	0,72	0,28	5,0	4
30,1	0,69	0,31	6,2	8
58,1	0,77	0,23	6,9	6
197	0,89	0,11	2,9	1

Tableau I-23 : PS₂ TCE GAB2

$\Delta_{\text{effectif}} \text{ (ms)}$	P_{Macro}	$P_{\text{mésos}}$	$D_{\text{Macro}} (10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{\text{mésos}} (10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
31,8	0,83	0,17	8,0	3
97,3	0,81	0,19	8,3	2
158	0,86	0,14	7,8	6
198	0,81	0,19	7,8	4

Tableau I-24 : PS₂ TCE GAB1

$\Delta_{\text{effectif}} \text{ (ms)}$	P_{Macro}	$P_{\text{mésos}}$	$D_{\text{Macro}} (10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{\text{mésos}} (10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
31,8	0,80	0,20	6,1	6
58,1	0,81	0,19	6,1	7
158	0,80	0,20	6,0	11

xii. Exploitations

Les probabilités de présence déterminées ne correspondent pas aux résultats attendus. En effet, on s'attend à avoir une probabilité de présence égale à la fraction volumique de chaque phase, macroporosité et mésoporosité. Or les probabilités de présence mesurées montrent une surreprésentation du signal associé à la macroporosité. Nous avons trois explications possibles :

- La première explication se trouve dans le modèle de l'atténuation. Nous avons vu dans l'équation éq. I-27 [Ardelean 2003] que le facteur pré-exponentiel dépendait des temps de relaxation. Plus une molécule est contrainte plus ces temps de relaxation sont petits, nous avons bien une tendance à avoir un facteur pré-exponentiel plus faible pour les molécules dans les mésopores. Nous rappelons que la faible intensité du signal rendait difficile la mesure précise des temps de relaxation. L'existence de deux temps de relaxation différents dans la macroporosité et dans la mésoporosité n'a donc pas pu être investiguée.

- Une autre explication serait que la concentration dans les macropores soit supérieure à la concentration dans les mésopores comme l'a fait remarquer Ferry en introduisant un coefficient de partition entre la concentration dans les macropores et la concentration dans les mésopores [Ferry 1936; Ackers 1962].
- Enfin, il est possible qu'il reste de la solution entre les grains de catalyseur ou bien dans un film liquide entourant les grains de catalyseur. Les molécules dans ce volume interstitiel ont un coefficient de diffusion proche du liquide libre et donc proche des molécules en phase macroporeuse. Ces molécules en volume interstitiel sont alors comptées (à tort), comme appartenant à la phase macroporeuse.

Price [Price 1997b] définit le paramètre ξ tel que $\xi = D\Delta/R^2$ avec D coefficient de diffusion moléculaire et R rayon des pores. En fonction de la valeur de ce paramètre nous avons Figure I-50 :

- si $\xi < 1$, la particule diffusante ne « voit » pas la limite, on a le coefficient de diffusion moléculaire,
- si $\xi \approx 1$, la particule commence à être influencé par la limite, D mesuré dépend de Δ . Pour ce cas, Mitra et al. proposent une relation entre $D_{\text{més}}/D_{\text{liq}}$ et $\sqrt{D_{\text{liq}}\Delta}$ [Mitra 1995].
- si $\xi > 1$, la particule est toujours limitée. D ne dépend plus de Δ , mais dépend de R .

Pour les temps de diffusion utilisés et les coefficients de diffusion obtenus, nous sommes toujours, dans la macroporosité et plus encore dans la mésoporosité dans le cas $\xi > 1$. Nos mesures ne montrent pas de tendance de D en fonction de Δ ce qui est en accord avec les observations de Price.

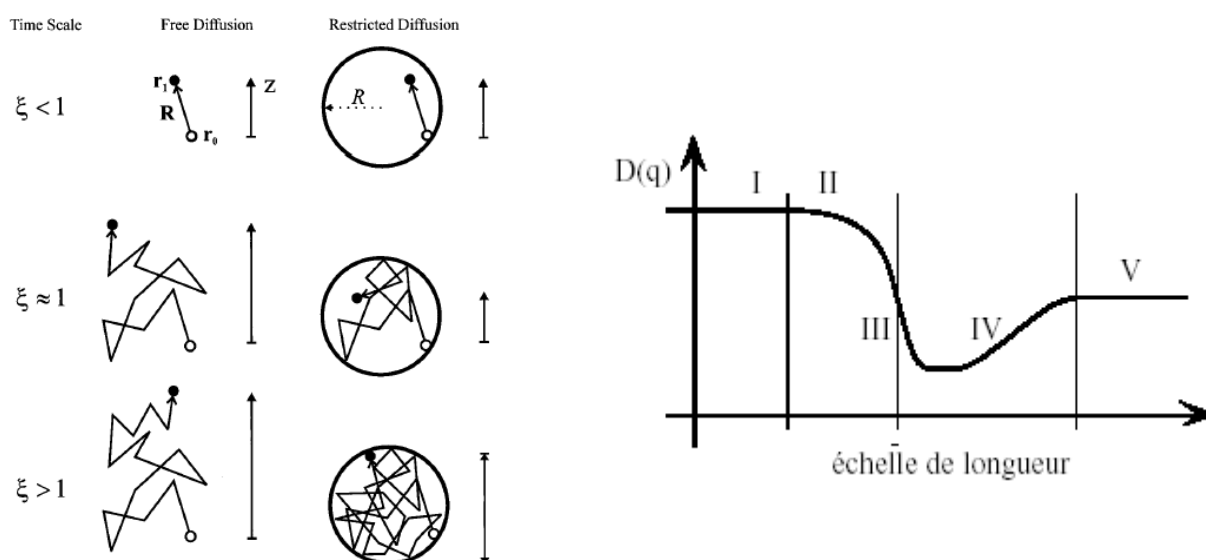


Figure I-50 : Représentation schématique de la diffusion restreinte [Price 1997b]

Figure I-51 : Evolution type du coefficient de diffusion mesuré par RMN-GCP au passage du changement d'échelle [Rodts 2001]

Kortunov [Kortunov 2005], a étudié la diffusion par RMN-GCP dans un milieu bimodal. Il montre que pour les temps de diffusion Δ longs, la probabilité de présence des molécules dans la mésoporosité $P_{\text{més}}o$ est proportionnelle à l'inverse du temps de diffusion. Dans notre cas, il apparaît que $P_{\text{més}}o$ semble être plutôt constant en fonction du temps de diffusion.

Nous voyons que nous sommes limités par la précision de la mesure pour confronter nos résultats à ceux des ces auteurs. Notons que deux mesures effectuées successivement donne un résultat répétable à 5% près, cependant les mesures réalisées sur un même échantillon à une semaine d'intervalle l'est moins (plus de 20% d'écart observé). Ceci est certainement dû aux échantillons qui évoluent au court du temps (évaporation du solvant, volume de liquide inter-grain plus ou moins grand...).

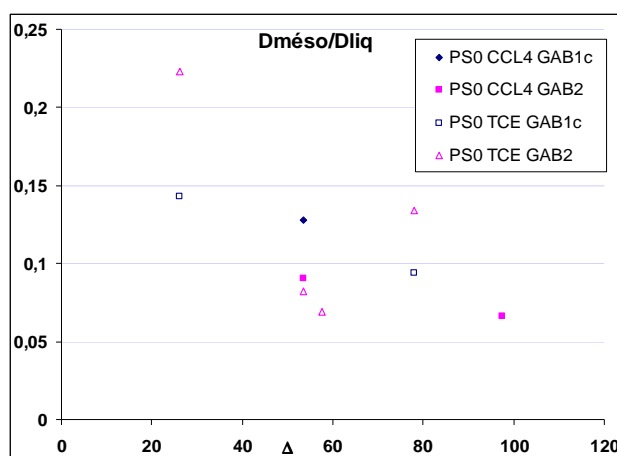


Figure I-52 : Récapitulatif du rapport $D_{\text{més}}/D_{\text{liq}}$ pour PS_0 en fonction du temps de diffusion Δ

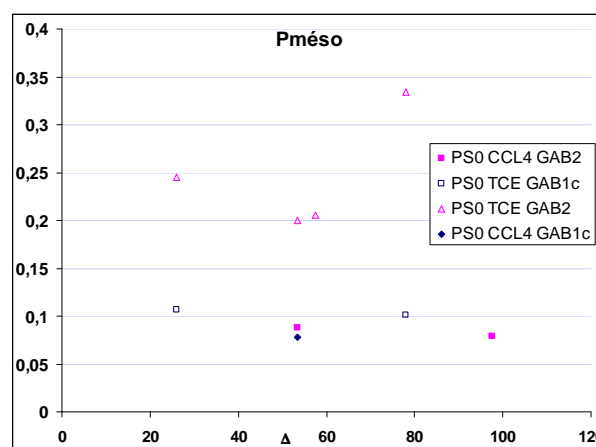


Figure I-53 : Récapitulatif du rapport $D_{\text{més}}/D_{\text{liq}}$ pour PS_0 en fonction du temps de diffusion Δ

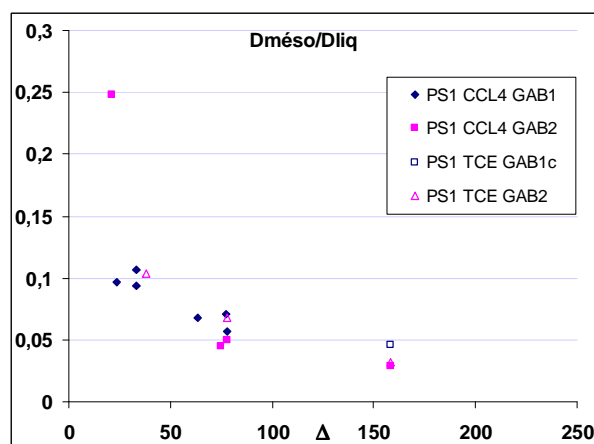


Figure I-54 : Récapitulatif du rapport $D_{\text{més}}/D_{\text{liq}}$ pour PS_1 en fonction du temps de diffusion Δ

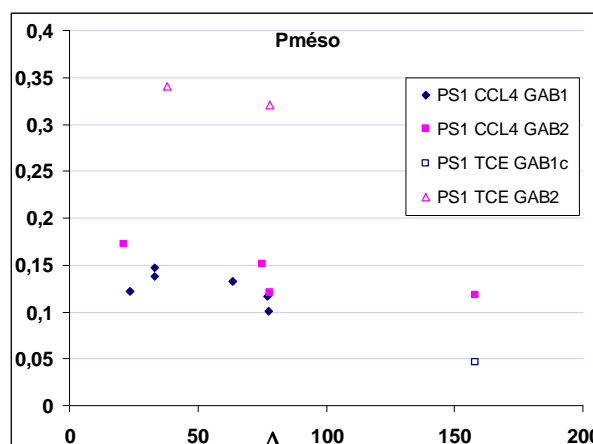


Figure I-55 : Récapitulatif du rapport $D_{\text{més}}/D_{\text{liq}}$ pour PS_1 en fonction du temps de diffusion Δ

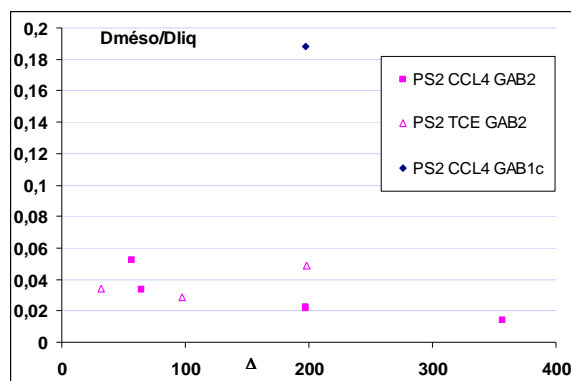


Figure I-56 : Récapitulatif du rapport $D_{\text{més}}/D_{\text{liq}}$ pour PS₂ en fonction du temps de diffusion Δ

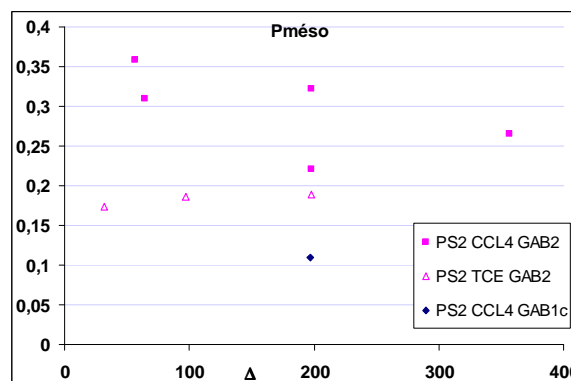


Figure I-57 : Récapitulatif du rapport $D_{\text{més}}/D_{\text{liq}}$ pour PS₂ en fonction du temps de diffusion Δ

xiii. Conclusions sur la RMN-GCP en milieux poreux

La RMN-GCP est une technique puissante mais gourmande en temps. Dans cette étude, il n'est pas apparu de tendance explicite quant à l'évolution du coefficient de diffusion mésoporeux en fonction des temps de diffusion. Ceci est dû à la faible précision de la mesure dans le cas de nos systèmes. La RMN-GCP permet donc d'obtenir un ordre de grandeur des coefficients de diffusion dans les deux domaines mais pas d'établir, en l'état, un lien entre la mobilité des molécules modèles et la texture du milieu poreux. Pour améliorer les mesures, il faudrait couvrir un plus grand domaine de temps de diffusion, mais nous serions alors limités par les valeurs des temps de relaxation pour les temps longs et par les limitations électronique de l'appareillage pour les temps courts. L'utilisation d'une sonde RMN plus grande permettrait, en autorisant une quantité d'échantillon plus importante, d'augmenter le signal.

I-C. Adsorption

Dans le sens le plus large du terme, on entend par adsorption le phénomène traduisant une concentration de molécules (adsorbat) à la surface d'une phase condensée (adsorbant). La couche ainsi formée peut être caractérisée par la concentration superficielle Q , définie comme la quantité de particules adsorbées par unité de surface ou unité de masse de support.

Selon le type de liaison mise en jeu au cours du phénomène, nous distinguons deux types d'adsorption :

- l'adsorption physique ou physisorption qui met en jeu des liaisons faibles, de type Van der Waals, analogues à celles qui sont impliquées lors d'une liquéfaction. L'énergie mise en jeu est de l'ordre de quelques dizaines de kJ.mol⁻¹. La physisorption est en général réversible et on peut la comparer au dépôt de buée sur une paroi froide. L'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales. L'adsorption physique est donc favorisée par une baisse de la température.

- L'adsorption chimique ou chimisorption qui met en jeu des énergies de liaison importantes. L'énergie mise en jeu est de l'ordre de quelques centaines de kJ.mol^{-1} . Elle s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, les forces mises en jeu sont du même type que celles impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et engendre une couche monomoléculaire.

I-C-1. Isothermes d'adsorption

I-C-1-a. Définition

Le phénomène d'adsorption, quand il correspond à un état d'équilibre, est généralement représenté par une courbe d'adsorption. On appelle, par abus de langage, isotherme d'adsorption la courbe décrivant la variation à une température constante, de la quantité Q d'une substance adsorbée à la surface en fonction de la concentration de cette substance dans la phase fluide à l'équilibre.

- Plusieurs types d'isotherme et donc plusieurs formalismes ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption [Scacchi 1996]. On peut citer :
- Isotherme linéaire de type Henry
- C'est le modèle le plus simple, il caractérise l'adsorption de façon linéaire en fonction de la concentration. Dans notre cas, il existe une valeur de la concentration à partir de laquelle on atteint un régime de saturation (Cf. § I-C-2-c). Dans le domaine de forte concentration, l'isotherme devrait donc présenter un plateau, ce qui ne correspond pas aux isothermes linéaires de Henry.
- Isotherme de Temkin-Frumkin
- Ce modèle est valable pour des surfaces non uniformes. Le domaine de validité de l'isotherme exclut les faibles et forts taux de recouvrements (θ , la fraction de site recouverte, n'a pas de limite égale à l'unité de θ quand la concentration croît).
- Isotherme de Freundlich
- Comme pour l'isotherme de Temkin-Frumkin, ce modèle correspond aux surfaces non uniformes et le domaine de validité de l'isotherme exclut les faibles et forts taux de recouvrement. Celui-ci ne convient pas pour notre étude car comme nous l'avons expliqué précédemment on doit arriver à saturation quand la concentration croît.
- Isotherme de Langmuir. C'est le modèle sur lequel nous allons travailler, il est détaillé dans le paragraphe qui suit.

I-C-1-b. Isotherme de Langmuir

Le modèle d'isotherme proposé par Langmuir [Langmuir 1916], [Langmuir 1918] est le plus simple dans le domaine non linéaire. Il repose sur quelques hypothèses :

- La surface du solide S présente un nombre fini de sites d'adsorption. A l'équilibre une fraction θ des sites est occupée, une fraction $1 - \theta$ est libre.
- Une seule molécule est adsorbée sur chaque site (couche mono moléculaire au plus).
- L'enthalpie d'adsorption est la même pour tous les sites et ne dépend pas du degré de couverture θ de la surface.
- Il n'y a pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées. Pour un site donné, la cinétique d'adsorption ou de désorption ne dépend pas de l'occupation des sites voisins.

Considérons une surface du solide S d'aire unité et la fraction θ ($0 < \theta < 1$) recouverte par adsorption. A l'équilibre sous une pression P , l'adsorption et la désorption de molécules ont lieu constamment mais le recouvrement moyen ne change pas. Les vitesses superficielles d'adsorption V_a et de désorption V_d sont donc égales. Ces vitesses superficielles peuvent s'écrire formellement en fonction de la pression pour un processus d'adsorption moléculaire.

$$V_a = k_a (1 - \theta) P \quad \text{éq. I-30}$$

$$V_d = k_d \theta \quad \text{éq. I-31}$$

avec k_a et k_d les constantes de vitesses relatives à l'unité d'aire.

L'égalité de ces deux vitesses à l'équilibre conduit à l'expression analytique du taux de recouvrement :

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad \text{éq. I-32}$$

avec b coefficient d'adsorption $b = \frac{k_a}{k_d}$



Figure I-58 : Vue schématique de la surface d'un absorbant en équilibre avec un gaz

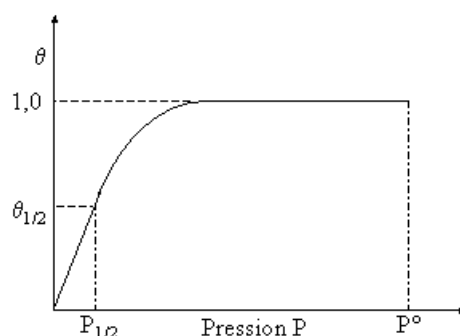


Figure I-59 : Isotherme de Langmuir pour un gaz

A faible recouvrement, θ est sensiblement proportionnel à P , puis lorsque P augmente, θ tend vers une valeur limite de 1, correspondant au recouvrement du solide par une monocouche.

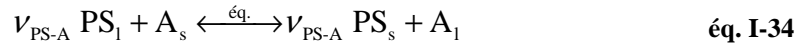
La grandeur expérimentale est la quantité adsorbée Q , proportionnelle à une constante près au taux de recouvrement θ . Si Q_{max} est la quantité maximum adsorbable correspondant à $\theta = 1$, on peut remplacer θ par Q/Q_{max} dans l'expression précédente :

$$\frac{Q}{Q_{max}} = \frac{bP}{1 + bP} \quad \text{éq. I-33}$$

Le modèle de Langmuir décrit ci-dessus a été initialement établi pour décrire les isothermes d'un constituant gazeux en interaction avec un solide. Cependant, ce modèle peut être étendu au cas des liquides. La physisorption sur un solide en contact avec une phase liquide est totale. L'adsorption d'un soluté en solution diluée laisse apparaître une compétition entre le soluté et le solvant.

L'adsorption en phase liquide repose également sur quelques hypothèses :

- les fractions molaires en solution et en phase adsorbée sont égales aux activités (solution idéale),
- le soluté PS est en faible quantité par rapport au solvant A,
- l'affinité de PS pour le solide est plus importante que celle de A,
- les molécules sont de dimension voisine (ce n'est pas notre cas),
- la surface du solide est constamment totalement couverte mais un échange dynamique prend place entre molécules PS et S sur le solide (indice s) et en phase liquide (indice l) sous la forme générale :



où ν_{PS-A} est un coefficient stœchiométrique.

Soit K_{PS-A} la constante d'équilibre de la réaction. En confondant les activités de PS et A avec les fractions molaires, en solution x_{PSl} , x_{Al} (solution idéale) et en phase adsorbée x_{PSs} , x_{As} et pour des molécules de dimensions voisines ($\nu_{PS-A} = 1$), on obtient l'expression simplifiée de la loi d'action des masses :

$$K_{PS-A} \cong \left[\frac{x_{PSs}}{x_{As}} \right] \times \left[\frac{x_{Al}}{x_{PSl}} \right] \cong \frac{\theta_{PS}}{\theta_A} \times \left[\frac{x_{Al}}{x_{PSl}} \right] \quad \text{éq. I-35}$$

Le rapport des fractions molaires en molécules adsorbées est alors celui des taux de recouvrements θ_{PS} et θ_A . Sachant que la somme de θ_{PS} et θ_A est égale à l'unité (adsorption totale), on en déduit l'expression des taux de recouvrement en fonction du rapport des fractions molaires dans la phase liquide $X_{PS-A} = x_{PSl}/x_{Al}$, par exemple :

$$\theta_A = \frac{K_{PS-A} X_{PS-A}}{1 + K_{PS-A} X_{PS-A}} \quad \text{éq. I-36}$$

Le rapport X_{PS-A} des fractions molaires dans la phase liquide peut être exprimé à une constante près par la concentration c du soluté. L'expression fondamentale du recouvrement par le soluté devient donc, en fonction d'une nouvelle constante K_L (en $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$):

$$\theta = \frac{K_L c}{1 + K_L c} \quad \text{éq. -I-37}$$

expression formellement identique à l'isotherme de Langmuir pour les gaz (éq.I-32).

Si l'on note q_m (en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$) la quantité maximale adsorbable par unité de surface, on a alors $\theta = \frac{q}{q_m}$,

$$\text{d'où } q = \frac{q_m K_L c}{1 + K_L c} \quad \text{éq. I-38}$$

avec c concentration du soluté en solution (en kg.m^3)

I-C-1-c. Adsorption des polymères

Les propriétés d'un liquide proche d'une interface sont différentes de celle de la solution. Pour une solution de polymère (polymère dissout dans un solvant) cet effet est amplifié du fait qu'ils ont un grand nombre de degré de liberté interne. Typiquement, une isotherme d'adsorption pour un homopolymère monodisperse ressemble à une isotherme de Langmuir (à haute concentration un plateau est atteint, ce qui indique une saturation de la surface) [Fleer 1993]. Dans le cas de polymère polydisperse, il n'y a pas forcément un plateau bien défini [Koopal 1981]. La description de la conformation d'un polymère à la surface d'un adsorbant a été faite par Jenkel et Rumbach [Jenkel 1951] et est schématisée sur la Figure I-60. Cette description décompose le polymère adsorbé en trois type de sous-chaîne : les trains (*trains* en anglais), qui ont tous leurs segments en contact direct avec la surface, les boucles (*loops*) qui n'ont pas de contact avec la surface et connectent deux trains, les queues (*tails*) qui sont des bouts de chaînes non-adsorbés qui sont dirigés vers le liquide. La fraction de train (ou fraction de liaison) est la quantité de train sur la quantité totale de polymère adsorbé. D'autres conformations ont été proposées par Medvedevskikh et al. [Medvedevskikh Y.G 2004], le polymère est sous la forme d'une pelote de Flory distordue (Figure I-61).

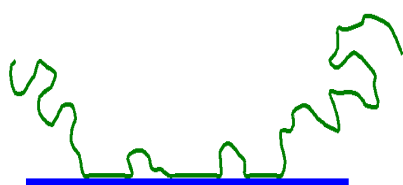


Figure I-60 : Représentation d'un polymère adsorbé à la surface d'un solide

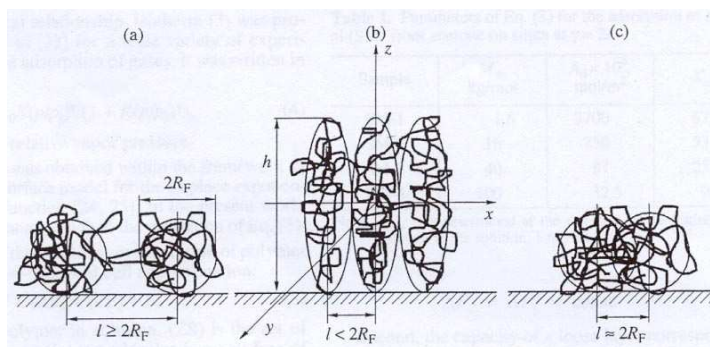


Figure I-61 : Modèle de conformation pour une adsorption lache (a) et dense (b,c) [Medvedevskikh Y.G 2004]

Pour un homopolymère comme le polystyrène dissous dans un bon solvant (le tétrachlorure de carbone) la fraction de train (les points d'ancrages) sont faibles, ce qui justifie l'utilisation d'une isotherme de Langmuir. Rappelons également que dans notre cas, nous ne faisons pas une étude approfondie de l'adsorption des polystyrènes sur nos supports. Nous désirons avoir un modèle fiable, robuste et simple de quantification de l'adsorption pour l'entrer dans notre modèle de transport à l'échelle du grain.

I-C-2. Isothermes de nos molécules sondes

I-C-2-a. Protocole

Les isothermes d'adsorption sont mesurées par la « méthode des restes » à l'aide de spectrométrie UV-Visible. Le spectromètre UV-Visible utilisé est un Cary 1E de la marque Varian®, les cellules utilisées sont en quartz avec un trajet optique de 0,2 mm. Ce spectromètre est équipé d'un système double faisceau : d'un côté un faisceau monochromatique de longueur d'onde donnée λ passant au travers de la solution à étudier, et de l'autre côté un faisceau de même longueur d'onde et de même intensité initiale passant au travers d'une cuve de référence contenant dans notre cas du solvant pur. Ce système permet de corriger les éventuelles dérives de l'appareil. La relation intensité concentration en UV-Visible (ou IR) est basée sur la loi de Beer-Lambert.

$$A_{\lambda} = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon l c \quad \text{éq. I-39}$$

A_{λ} : absorbance (sans unité)

I_0 : intensité de la lumière incidente

I : intensité de la lumière sortante

ε : coefficient d'extinction molaire ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

l : trajet optique (cm)

c : concentration de la substance dans la solution (mol.l^{-1})

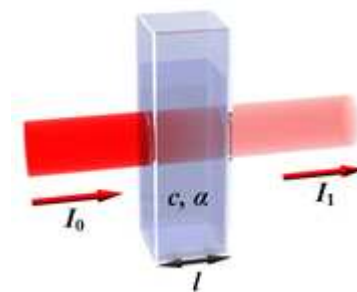


Figure I-62 : Principe de la spectroscopie UV-Visible

Afin de limiter la cinétique de diffusion, nous avons broyé le support de catalyseur. Ce broyage est suffisamment grossier pour ne pas détruire la mésoporosité qui contient la majorité de la surface spécifique. La détermination des isothermes n'est donc pas faussée par rapport à un extrudé entier. Nous avons utilisé la méthode des restes pour mesurer l'isotherme. Le principe consiste à mettre en contact une masse connue de support de catalyseur avec une masse connue de solution de polystyrène de concentration connue. Une fois l'équilibre d'adsorption atteint, le surnageant est filtré sur des filtres en téflon de diamètre de filtration $0,45 \mu\text{m}$ puis dosé par spectroscopies UV-Visible (ou IR). Nous obtenons alors une quantité de matière (q) adsorbée sur le support ramenée à une unité de surface par la relation :

$$q = \frac{q_i - q_f}{m \times S_s} \quad \text{éq. I-40}$$

avec $q_i = \frac{w_i}{100} \times m_{\text{solution initiale avant évaporation}}$

$$q_{eq} = \frac{w_{eq}}{100} \times m_{\text{solution initiale après évaporation}}$$

m : masse d'alumine (kg)

S_s : surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)

$q_{i,eq}$: masse de soluté en solution respectivement avant l'expérience et à l'équilibre (kg)

$w_{i,eq}$: fraction massique de soluté dans la solution (en % poids)

Lors de nos calculs nous tenons compte de l'évaporation car les solvants utilisés (CCl_4 et TCE) sont très volatils.

I-C-2-b. Influence de la filtration

Avant de présenter les isothermes d'adsorption obtenues, nous avons vérifié que la phase de filtration n'avait pas d'influence sur nos mesures. Deux problèmes peuvent intervenir, le premier étant que la phase de filtration ne soit pas assez efficace et qu'il passe des fines d'alumine qui interagiraient avec le faisceau et tendraient à fausser les mesures de la concentration. Le deuxième problème est que les polystyrènes soient retenus sur le filtre. Même si les tailles déterminées dans le paragraphe I-A-2 sont plus petites que le diamètre des pores de la membrane, les polystyrènes pourraient soit s'adsorber sur la surface, soit s'enchevêtrer sur le réseau de la membrane du fait de leur conformation en pelote. Pour être sûr que ces deux phénomènes sont négligeables, nous avons, d'une part, comparé le spectre d'une solution de solvant pur et le spectre d'une solution de solvant filtrée après avoir été mise en contact avec notre support réduit en poudre (Figure I-63). D'autre part, nous avons comparé les spectres d'une solution étalon de PS_2 et de cette même solution filtrée (Figure I-64). Dans les deux cas, les spectres se superposent ce qui écarte les problèmes évoqués plus haut.

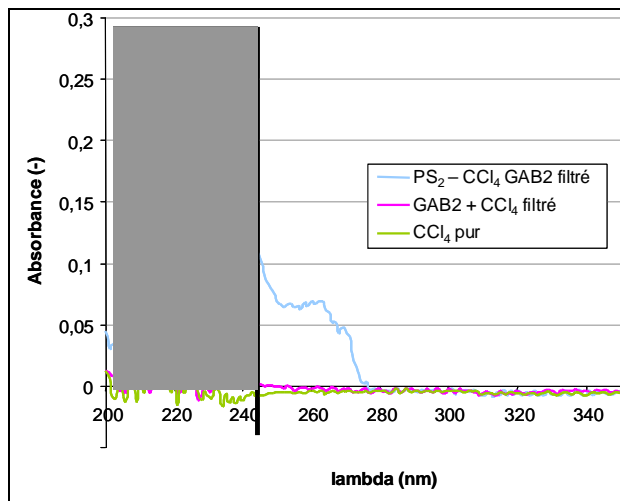


Figure I-63 : Spectres de vérification de l'efficacité de la filtration

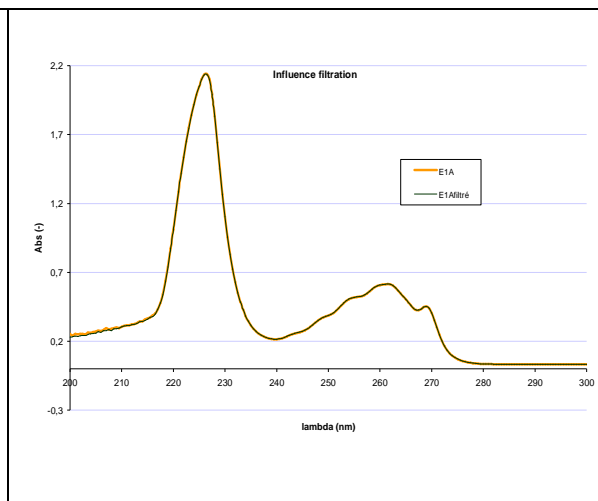


Figure I-64 : Spectres de vérification de l'influence de la filtration sur la mesure de la concentration.

I-C-2-c. Résultats

Les isothermes ont été mesurées suivant le protocole décrit plus haut à une température de 21°C . L'obtention de ces isothermes est délicate du fait de la forte volatilité du solvant, il a donc fallu

corriger le calcul des quantités adsorbées de cette évaporation. Les isothermes sont présentées sur les figures ci-dessous, les losanges représentent les points mesurés, les triangles représentent le point d'équilibre des expériences de cinétique de diffusion (Cf. § III-C) et la courbe en trait continu est l'isotherme de Langmuir obtenu après ajustement des paramètres q_m et K_L de l'équation (équ.I-38) par la méthode des moindres carrés. Ces valeurs optimisées sont récapitulées dans le Tableau I-25.

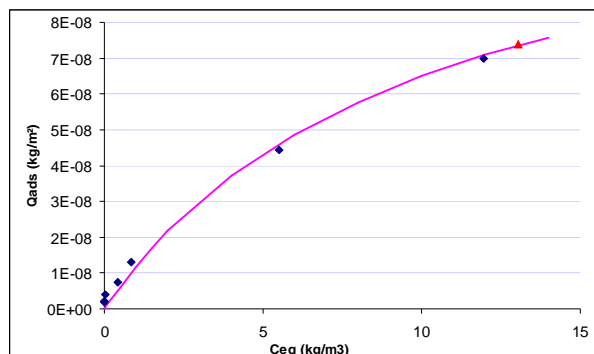


Figure I-65 : Isotherme d'adsorption du PS₀ sur le support GAB2 dans le solvant CCl₄

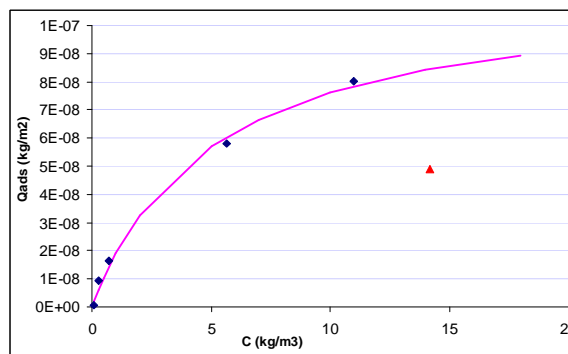


Figure I-66 : Isotherme d'adsorption du PS₀ sur le support GAB1 dans le solvant CCl₄

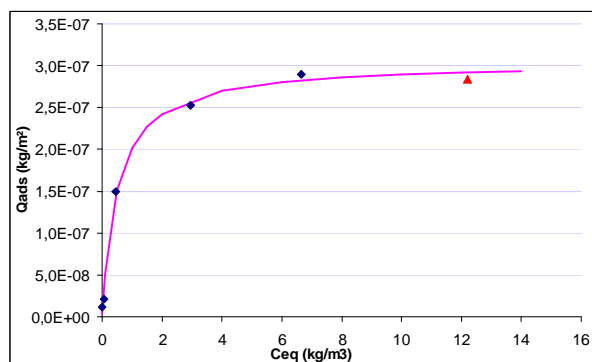


Figure I-67 : Isotherme d'adsorption du PS₁ sur le support GAB2 dans le solvant CCl₄

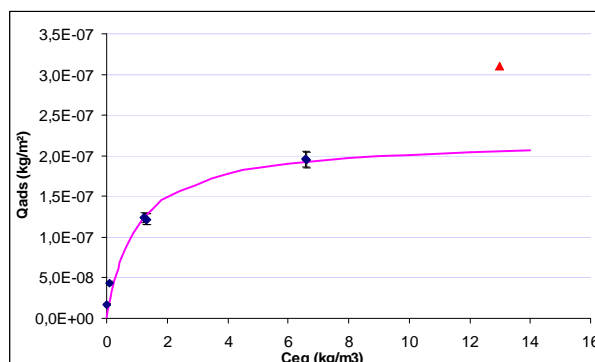


Figure I-68 : Isotherme d'adsorption du PS₁ sur le support GAB1 dans le solvant CCl₄

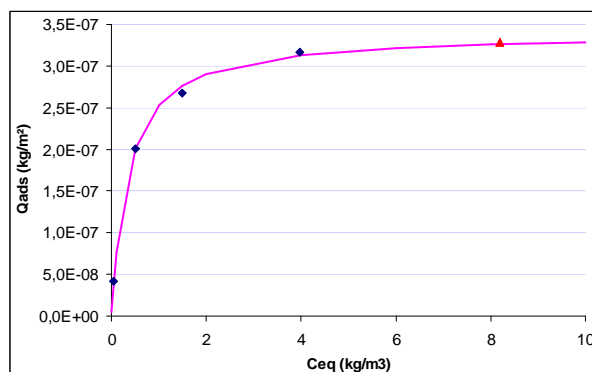


Figure I-69 : Isotherme d'adsorption du PS₂ sur le support GAB2 dans le solvant CCl₄

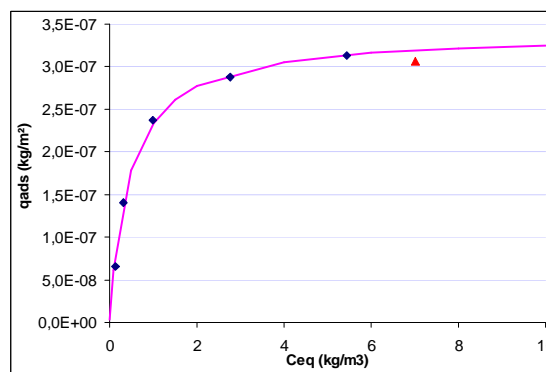


Figure I-70 : Isotherme d'adsorption du PS₂ sur le support GAB1 dans le solvant CCl₄

Tableau I-25 : Paramètres optimisés des isothermes de Langmuir pour les 3 molécules sondes sur les 2 supports dans le CCl₄

support	paramètre	PS ₀	PS ₁	PS ₂
GAB2	K_L (m ³ .kg ⁻¹)	0,1	2,0	2,9
	q_m (kg.m ⁻²)	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$
	q_m (mol.m ⁻²)	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$0,2 \cdot 10^{-7}$
GAB1	K_L (m ³ .kg ⁻¹)	0,2	1,0	2,2
	q_m (kg.m ⁻²)	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$
	q_m (mol.m ⁻²)	$0,9 \cdot 10^{-7}$	$0,7 \cdot 10^{-7}$	$0,2 \cdot 10^{-7}$

Pour les deux séries de supports, le coefficient d'adsorption K_L , autrement dit l'affinité du soluté pour le support, augmente quand la masse molaire des molécules sondes augmentent. La quantité adsorbée varie dans le même sens que la masse molaire du polystyrène, ce résultat se retrouve dans les études de Fler et al. [Fler 1993]. Il est d'ailleurs à noter que cet effet est plus marqué pour un solvant Θ que pour un bon solvant. Des études de la littérature font état de résultats similaires pour des polystyrènes dans du tétrachlorure de carbone adsorbé sur des silices [Vander Linden 1978; Van der Beek 1991]. En effet, la quantité maximale adsorbée est de 3 à $4 \cdot 10^{-7}$ kg.m⁻² pour un polystyrène de masse molaire 7 000 g.mole⁻¹ et de 5 à $6 \cdot 10^{-7}$ kg.m⁻² pour un polystyrène de masse molaire 10 000 g.mole⁻¹. Les valeurs obtenues sont également du même ordre de grandeur que des mesures faites pour un polystyrène ($M_w = 16\,700$ g.mole⁻¹) dans du toluène adsorbé sur une alumine (q_m $5 \cdot 10^{-7}$ kg.m⁻²) [Koutsioubas 2006]. Néanmoins, la valeur maximale adsorbée devrait être supérieure vu la masse molaire du polystyrène. Le toluène est probablement un solvant plus "compétitif" que le CCl₄ vis-à-vis de l'alumine. Si nous faisons l'approximation que les polymères sont des sphères qui s'adsorbent de

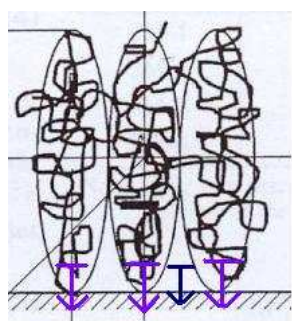


Figure I-71 :
schématisation de la gêne
stérique

façon compacte sur un plan, nous avons une densité surfacique de $\frac{\pi}{2\sqrt{3}}$, nous obtenons alors des quantités maximales adsorbées

théoriques consignées dans le Tableau I-26 pour les polystyrènes PS₀, PS₁ et PS₂. Les quantités adsorbées expérimentalement sont inférieures à ces valeurs théoriques. Les valeurs théoriques varient dans le sens contraire des valeurs expérimentales en fonction de la masse molaire. Ceci nous induit à penser qu'il s'agit d'une adsorption de type brosse ou ballon de rugby. Si les polystyrènes s'adsorbaient en se déployant sur la surface, la quantité maximale adsorbée serait constante. Ce type d'adsorption conforte l'une des hypothèses de Langmuir concernant le coefficient stœchiométrique d'un point d'accroche par molécule. Enfin la quantité maximale adsorbée en mole par gramme pour les polystyrènes PS₀ et PS₁ est identique alors qu'elle est

plus faible pour le polystyrène PS₂. Ceci nous montre que dans le cas des PS₂ certains sites d'adsorption ne sont pas accessibles du fait d'une gêne stérique.

Tableau I-26 : quantité maximale adsorbée pour des sphères en empilement compacte

Molécules sondes	M _w (g.mole ⁻¹)	R _g (nm) ²	q _{max} adsorbable (kg.m ⁻²)	q _{max} adsorbable (mol.m ⁻²)
PS ₀	1 300	0,5	2,1.10 ⁻⁶	1,6.10 ⁻⁶
PS ₁	3 000	1,1	1,3.10 ⁻⁶	4,3.10 ⁻⁷
PS ₂	20 000	4,7	4,3.10 ⁻⁷	2,2.10 ⁻⁷

La série correspondant au support de GAB2 est cohérente avec les expériences de cinétique (le point en triangle sur les graphiques Figure I-65 à Figure I-70). En revanche ce n'est pas le cas pour la série GAB1. Le biais n'étant pas toujours dans le même sens, il ne s'agit donc pas d'une erreur systématique. L'explication la plus plausible est la présence d'eau à la surface du GAB1 malgré les précautions prises pour éviter ce problème. Le traitement thermique appliqué au GAB1 a été moins sévère que pour GAB2 afin de ne pas détériorer sa mésoporosité. L'alumine a une forte affinité avec l'eau, l'état de surface est donc très sensible à l'humidité ambiante. Par ailleurs, nous avons remarqué ce problème pour les premières mesures de RMN pour le GAB1 uniquement. Les paramètres d'adsorption seront donc validés pour les modèles avec le GAB2 et ces paramètres seront optimisés pour le GAB1.

I-D. Conclusions

A l'issue de ce chapitre nous avons défini les systèmes d'étude. Nous avons choisi pour nos travaux 3 molécules sondes afin d'étudier les effets de taille sur la diffusion dans les supports de catalyseurs. Deux aluminas bimodales, qui sont des supports de catalyseurs industriels utilisés dans certains procédés d'hydrodémétallation des résidus, ont été caractérisées par les techniques courantes de détermination des paramètres texturaux. La diffusion à l'échelle microscopique des molécules sondes dans les solvants libres et dans les solvants contraints dans les milieux poreux a été étudiée par RMN-GCP. Cette étude a permis de montrer que les mesures des coefficients de diffusion par RMN-GCP n'était pas la technique la mieux adaptée à nos systèmes pour une utilisation en routine. Enfin, nous nous sommes intéressés à l'adsorption des polystyrènes sur les aluminas d'études. Les résultats ont montré que nous avons une adsorption non linéaire que l'on pouvait décrire par une isotherme de Langmuir.

La définition et la caractérisation des systèmes étudiés permettront de comprendre l'influence et le poids de chacun des paramètres dans le processus de transport des molécules sondes dans les

² Calculé selon la formule du paragraphe I-A-2-b

supports de catalyseurs. La connaissance approfondie des systèmes est également nécessaire pour construire un modèle de diffusion-adsorption et ainsi déterminer les paramètres d'entrées du modèle.

II. Modélisation

Le but de ce chapitre est de modéliser le transport par diffusion et l'adsorption des molécules sondes dans des catalyseurs bimodaux afin de pouvoir simuler la décroissance de concentration observée dans les expériences de cinétique de diffusion décrite dans le chapitre III. Cette série de manipulation consiste à mettre en contact une solution de polystyrène avec des extrudés de support d'alumine et de suivre l'évolution de la concentration en polystyrène dans le bain entourant les solides.

Dans un premier temps, nous allons introduire la notion de changement d'échelle de manière schématique, il ne s'agit pas ici de faire un état de l'art complet sur le sujet mais de présenter sommairement cette méthode qui sera utilisée par la suite. Comme nous l'avons vu, les matériaux étudiés sont des supports de catalyseurs bimodaux, c'est-à-dire qu'ils ont deux échelles de porosité. Nous distinguons des macropores (diamètre de pore >50 nm) et des mésopores (2 nm $<$ diamètre de pore < 50 nm). Notre échelle d'observation est le grain de support, nous modéliserons la diffusion sur une portion d'extrudé et non l'ensemble du lit. Dans un deuxième temps, nous développerons un modèle double milieu pour lequel le milieu mésoporeux est homogénéisé. Enfin, nous présenterons un modèle à une équation pour lequel la distinction entre les deux échelles de porosité n'est plus faite.

II-A. Notion sur le changement d'échelle

Avant de définir ce qu'est un changement d'échelle, il faut préciser la notion de milieu homogène et hétérogène.

II-A-1. Milieu homogène et milieu hétérogène

Un milieu est dit homogène si pour un processus donné et une échelle d'observation donnée, les coefficients de transferts effectifs (ici les coefficients de diffusion) dans les équations de transfert (ici les équations de diffusion) moyennés sur l'échelle d'observation sont indépendants de la position. Un milieu est dit hétérogène s'il n'est pas homogène [Quintard 1988]. Il faut noter que la notion d'homogénéité est dépendante du processus, de la taille du volume moyen et des caractéristiques géométriques du milieu poreux. Les catalyseurs bimodaux peuvent être vus comme homogènes ou hétérogènes suivant l'échelle d'observation. Il est alors nécessaire pour décrire ces catalyseurs de définir l'échelle d'observation à laquelle on se place et donc de poser les différentes longueurs caractéristiques du catalyseur.

II-A-2. Échelles d'observations

Dans le cas des catalyseurs bimodaux, quatre échelles d'observation sont à distinguer (Figure II-1) :

- échelle du mésopore dont la longueur caractéristique d_μ est généralement assimilée au diamètre moyen des mésopores déterminé par les méthodes décrites dans le chapitre I (Cf. § I-A-3-b).
- échelle du macropore. Comme pour les mésopores, la taille caractéristique est le diamètre moyen des macropores d_M .
- échelle du domaine mésoporeux. L'extrudé est composé de grains d'alumine mésoporeux agrégés. Leur taille caractéristique est la moyenne du diamètre de ces grains assimilés à des sphères, on le notera l_m .
- échelle du grain. Sa taille caractéristique sera le diamètre de l'extrudé pour un cylindre, d_E .

Remarque : on pourrait ajouter l'échelle du réacteur mais cela sort du cadre de ce travail.

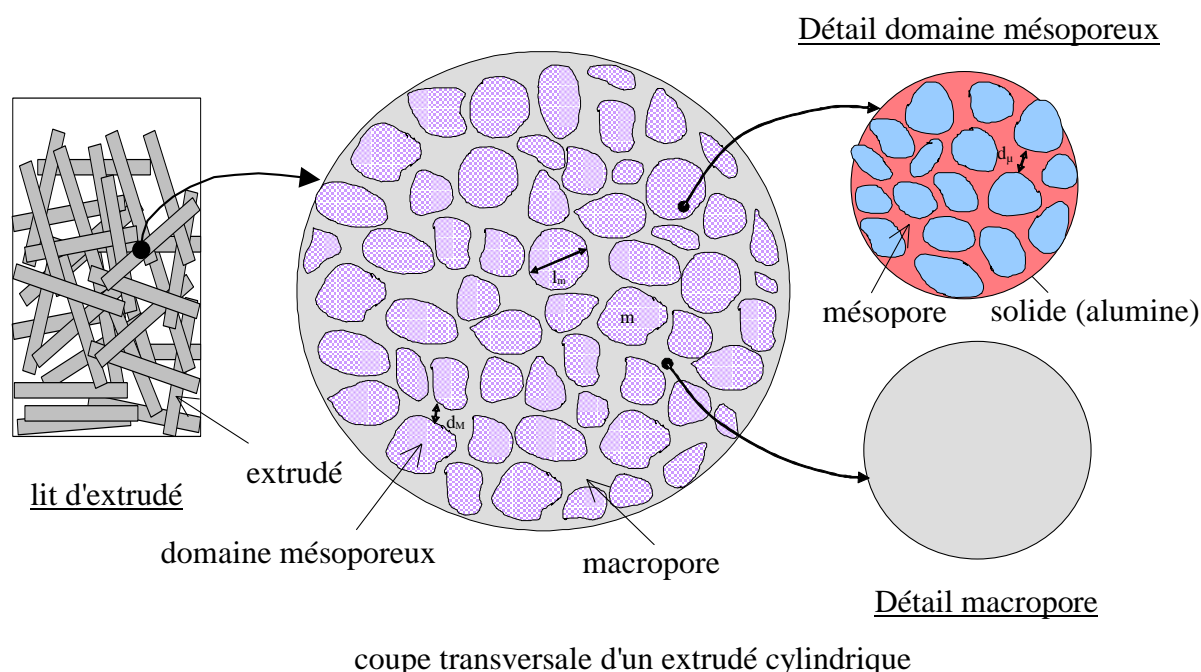


Figure II-1 : Aspect multiéchelle de notre système d'étude

Afin de modéliser la diffusion dans les catalyseurs bimodaux, on a besoin de relier ces différentes échelles. Ceci se fait par des techniques de changement d'échelle.

II-A-3. Principe du changement d'échelle

De manière générale, le changement d'échelle consiste à déterminer, à partir de données ou de caractéristiques locales, les paramètres effectifs d'un milieu intervenant dans une description à plus grande échelle. Cette étape est essentielle pour la simulation numérique du transfert des réactifs dans les catalyseurs. Diverses techniques de caractérisation des catalyseurs permettent d'accéder à une

description tridimensionnelle du milieu poreux (tomographie de rayon X, tomographie électronique, IRM) et de le reconstruire, ce qui nécessite la gestion de plusieurs millions de mailles. Ceci permettrait de modéliser directement la diffusion dans l'extrudé à partir des données de l'échelle du mésopore. Bien que les moyens informatiques ne cessent de progresser la durée de simulation est encore trop grande, et d'autres difficultés (convergence, stabilité,...) peuvent apparaître. De plus, les techniques de caractérisation ont des limites (résolution, taille limitée de la zone analysable). Afin de réduire le maillage, nous serons donc amenés à recourir aux méthodes d'homogénéisation ou de changements d'échelles. L'approche consiste à construire un modèle équivalent en calculant des paramètres effectifs, l'objectif étant de décrire le comportement de la maille et d'y affecter les propriétés spécifiques à cette échelle.

Plusieurs méthodes de changement d'échelle existent :

- les méthodes déterministes telles que la méthode de prise de moyenne volumique [Anderson 1967; Marle 1967; Whitaker 1967] et la théorie de l'homogénéisation [Sanchez-Palencia 1974; Bensoussan 1978],
- les méthodes probabilistes comme l'approche variationnelle [Rubinstein 1989] ou l'approche stochastique [Matheron 1965; Dagan 1979].

Nous nous intéresserons dans ce travail uniquement aux méthodes déterministes, et plus particulièrement à la méthode de prise de moyenne, en s'appuyant sur de nombreux résultats obtenus pour des systèmes double-porosité.

II-A-4. Les méthodes déterministes

Les méthodes de prise de moyenne consistent à intégrer, sur un volume élémentaire représentatif (VER), les équations de transport classiques à l'échelle des pores pour obtenir les équations de transport à une échelle supérieure. Le VER doit être assez large pour contenir toutes les caractéristiques géométriques essentielles du milieu poreux considéré [Bear 1972].

On trouve des points communs entre la méthode de prise de moyenne volumique et la méthode d'homogénéisation : elles s'appuient toutes deux sur une séparation des échelles et les propriétés effectives peuvent être estimées sur une cellule unitaire représentative du milieu. Il faut cependant noter que les grandeurs macroscopiques n'ont pas la même signification dans ces deux méthodes [Bourgeat 1988].

Dans le cas de la méthode de prise de moyenne volumique, un opérateur de moyenne volumique est associé à une propriété ψ à petite échelle, la moyenne spatiale de cette propriété $\langle \psi \rangle$ observée à une échelle supérieure est définie par :

$$\langle \psi \rangle = \frac{1}{V} \int_V \psi dV \quad \text{éq. II-1}$$

Le VER, sur lequel est effectuée cette moyenne, doit être assez grand pour lisser les hétérogénéités microscopiques, mais assez petit pour conserver à la propriété macroscopique un sens local, d'où la contrainte de séparation des échelles. Par exemple, pour le changement d'échelle de l'échelle des mésopores à l'échelle du grain de catalyseur :

$$d_{\mu} \ll l_{VER} \ll d_E \quad \text{éq. II-2}$$

La méthode d'homogénéisation quant à elle, est basée sur l'existence de deux échelles caractéristiques convenablement séparées : par exemple, d'une part l'échelle de l'extrudé d_E et d'autre part l'échelle des pores d_i (mésopores et macropores). La condition de séparation des échelles étant :

$$\chi = \frac{d_i}{d_E} \ll 1 \quad \text{éq. II-3}$$

Deux variables d'espaces sont alors utilisées. La première notée \mathbf{x} , est le vecteur position à l'échelle macroscopique. La deuxième $\mathbf{y} = \frac{\mathbf{x}}{\chi}$, représente le même vecteur position adapté à l'échelle microscopique. La méthode d'homogénéisation consiste à adimensionner les équations de transport à la petite échelle en utilisant la longueur d_i puis à considérer que les grandeurs physiques locales peuvent être développées en puissance de χ selon :

$$\psi = \psi^0 + \chi^1 \psi^1 + \chi^2 \psi^2 + \dots \quad \text{éq. II-4}$$

En injectant ce développement dans les équations microscopiques, puis en regroupant les termes du même ordre en χ , nous aboutissons à un ensemble d'équation pour ψ^0 qui sera assimilé à la grandeur macroscopique dans la limite des petits χ . Dans ce contexte, ψ^0 est l'analogue de $\langle \psi \rangle$.

II-B. Modèle de simulation directe à l'échelle des macropores

Nous avons vu que le lit de grains de catalyseur était multiéchelle (Figure II-2). Nous nous intéressons à la diffusion de molécules sondes dans des grains de support de catalyseur constituant un lit (§ III.A). La grandeur accessible par les expériences de cinétique de diffusion est la concentration dans le bain entourant les grains de supports. Nous devons donc écrire les équations qui régissent le transport à l'intérieur du grain. Le système ayant une température constante et uniforme, et compte tenu de la taille des pores, le transport se fait uniquement par diffusion.

Considérons le domaine mésoporeux (Figure II-1), nous pouvons écrire une équation de bilan en exprimant la densité de flux par la relation de Fick pour la phase liquide dans un mésopore (éq.

II-5) en notant c_μ la concentration dans le mésopore, D_μ le coefficient de diffusion du soluté dans la phase liquide dans les mésopores. L'accumulation sur la surface solide est égale au flux de matière venant de la phase liquide (éq. II-6). On note, c_s la concentration sur la surface du solide, $\mathbf{n}_{\mu s}$ est le vecteur unité orienté des mésopores vers le solide. Le flux de matière entre la phase solide et la phase liquide est régi par un équilibre dépendant de la concentration à la surface du solide et la concentration dans la phase liquide (éq. II-7).

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{\partial c_\mu}{\partial t} = \nabla \cdot (D_\mu \nabla c_\mu) & \text{pour la phase liquide des mésopores} \\ \frac{\partial c_s}{\partial t} = -\mathbf{n}_{\mu s} \cdot D_\mu \nabla c_\mu & \text{pour la surface solide} \\ -\mathbf{n}_{\mu s} \cdot (D_\mu \nabla c_\mu) = f(c_s, c_\mu) & \text{à l'interface solide liquide} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{éq. II-5} \\ \text{éq. II-6} \\ \text{éq. II-7} \end{array}$$

Si on est à l'équilibre thermodynamique sur l'interface solide-liquide $A_{\mu s}$, on a :

$$f(c_s, c_\mu) = 0 \quad \text{éq. II-8}$$

(ou $f(c_s, c_\mu) \approx 0$, si régime non-stationnaire mais lent) on a alors :

$$c_s = F(c_\mu) \quad \text{éq. II-9}$$

qui, dans notre cas, se traduit par une isotherme d'adsorption non linéaire de type Langmuir (§ I-C.)

$$c_s = \frac{K_L q_m c_\mu}{1 + K_L c_\mu} \quad \text{éq. II-10}$$

L'impossibilité d'une description fine du domaine mésoporeux ainsi que le nombre de mailles que nécessiterait la simulation dans un système de ce type nous conduit à homogénéiser le domaine mésoporeux.

II-B-1. Homogénéisation du domaine mésoporeux

Dans cette partie nous allons homogénéiser le domaine mésoporeux (Figure II-2).

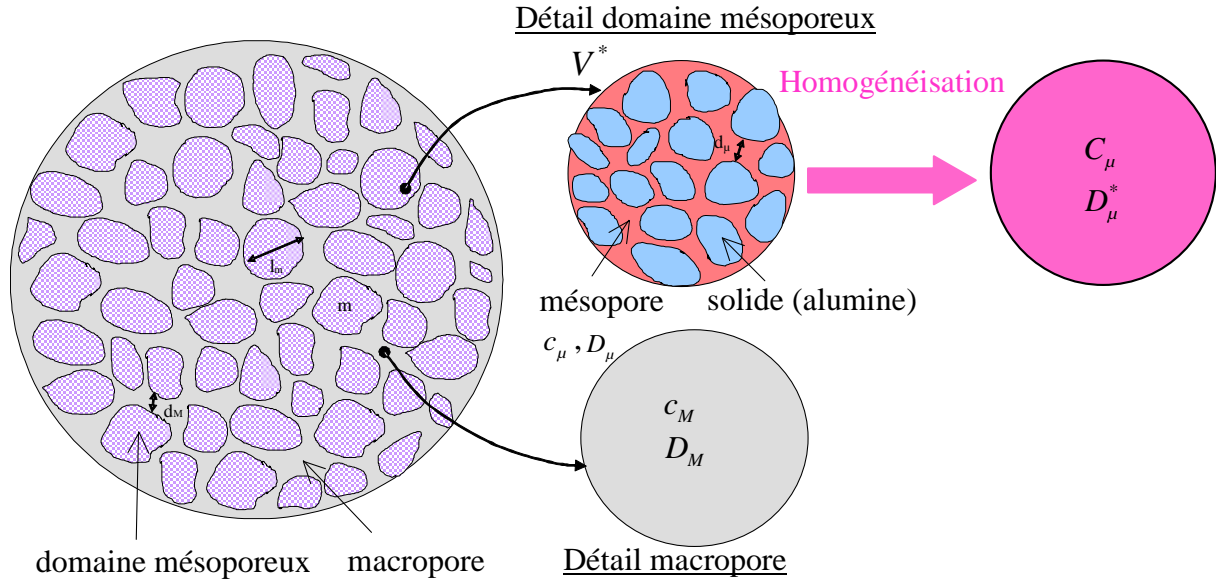


Figure II-2 : Domaine mésoporeux homogénéisé

On définit $\langle c_\mu \rangle$ comme la moyenne de la concentration dans les mésopores sur le volume représentatif du domaine mésoporeux V^* . On note V_μ le volume de phase liquide dans V^* .

$$\langle c_\mu \rangle = \frac{1}{V^*} \int_{V_\mu} c_\mu dV \quad \text{éq. II-11}$$

Soit C_μ la concentration moyenne dans le domaine mésoporeux et ε_μ la porosité du domaine mésoporeux, on a alors la relation :

$$\langle c_\mu \rangle = \varepsilon_\mu C_\mu \quad \text{éq. II-12}$$

Prenons la moyenne de l'équation éq. II-5 qui devient :

$$\left\langle \frac{\partial c_\mu}{\partial t} \right\rangle = \left\langle \nabla \cdot (D_\mu \nabla c_\mu) \right\rangle \quad \text{éq. II-13}$$

Le volume de mésopore (et donc la porosité) étant indépendant du temps nous avons [Whitaker 1981] :

$$\frac{\partial \langle c_\mu \rangle}{\partial t} = \left\langle \nabla \cdot (D_\mu \nabla c_\mu) \right\rangle \quad \text{éq. II-14}$$

En appliquant le théorème de prise de moyenne [Anderson 1967; Marle 1967; Slattery 1967], et en remplaçant le terme de gauche par son expression de l'équation éq. II-12 on obtient :

$$\frac{\partial \varepsilon_\mu C_\mu}{\partial t} = \nabla \cdot \langle D_\mu \nabla c_\mu \rangle + \frac{1}{V^*} \int_{A_{\mu s}} \mathbf{n}_{\mu s} \cdot D_{\mu s} \nabla c_\mu dA \quad \text{éq. II-15}$$

Il faut bien noter que le terme de gauche représente l'accumulation de soluté par unité de volume mésoporeux et non par unité de volume de la phase liquide.

De la même manière, si on prend la moyenne de l'équation éq. II-6 on a :

$$\frac{1}{V^*} \int_{A_{\mu s}} \frac{\partial c_s}{\partial t} dA = - \frac{1}{V^*} \int_{A_{\mu s}} \mathbf{n}_{\mu s} \cdot D_{\mu s} \nabla c_{\mu} dA \quad \text{éq. II-16}$$

en sommant les équations éq. II-15 et éq. II-16 on obtient :

$$\frac{\partial \varepsilon_{\mu} C_{\mu}}{\partial t} + \frac{1}{V^*} \int_{A_{\mu s}} \frac{\partial c_s}{\partial t} dA = \nabla \cdot \langle D_{\mu} \nabla c_{\mu} \rangle \quad \text{éq. II-17}$$

En supposant l'équilibre thermodynamique atteint à la surface (éq. II-9), l'équation éq. II-17 devient :

$$\frac{\partial \varepsilon_{\mu} C_{\mu}}{\partial t} + \frac{1}{V^*} \int_{A_{\mu s}} \frac{\partial F(c_{\mu})}{\partial t} dA = \nabla \cdot \langle D_{\mu} \nabla c_{\mu} \rangle \quad \text{éq. II-18}$$

Comme nous voulons établir les équations en fonction de la concentration moyenne C_{μ} , nous pouvons décomposer la concentration dans la phase fluide comme suit [Gray 1975] :

$$c_{\mu} = C_{\mu} + \tilde{c}_{\mu} \quad \text{éq. II-19}$$

avec

$$\langle \tilde{c}_{\mu} \rangle = 0 \quad \text{éq. II-20}$$

où \tilde{c}_{μ} représente la déviation spatiale de la concentration, sa moyenne est nulle. Autrement dit, on suppose que la concentration moyenne change uniquement à grande échelle et que la déviation spatiale est faible devant la concentration moyenne.

Le développement limité de la fonction F au voisinage de C_{μ} donne :

$$F(c_{\mu}) = F(C_{\mu}) + \underbrace{\frac{\partial F}{\partial c_{\mu}}}_{\text{petit}} \bigg|_{C_{\mu}} \tilde{c}_{\mu} + \dots \quad \text{éq. II-21}$$

Le second terme peut être négligé car on montrera plus loin que $\tilde{c}_{\mu} \approx o\left(\frac{d_{\mu} \delta C_{\mu}}{l_m}\right)$.

En substituant cette expression dans l'équation éq. II-18, on trouve :

$$\frac{\partial \varepsilon_{\mu} C_{\mu}}{\partial t} = \nabla \cdot \langle D_{\mu} \nabla c_{\mu} \rangle - \frac{\partial F(C_{\mu})}{\partial t} \underbrace{\frac{1}{V^*} \int_{A_{\mu s}} dA}_{\substack{\text{aire spécifique} \\ \text{volume méso}} = a_{v\mu s}} \quad \text{éq. II-22}$$

avec $a_{v\mu s}$ représentant l'aire par unité de volume mésoporeux, d'où

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_{\mu} C_{\mu} + a_{v\mu s} F(C_{\mu})) = \nabla \cdot \langle D_{\mu} \nabla c_{\mu} \rangle \quad \text{éq. II-23}$$

En appliquant de nouveau le théorème de prise de moyenne au terme de droite, on a :

$$\langle D_\mu \nabla c_\mu \rangle = D_\mu \nabla \langle c_\mu \rangle + \frac{1}{V^*} \int_{A_{\mu s}} \mathbf{n}_{\mu s} D_\mu c_\mu dA \quad \text{éq. II-24}$$

En injectant les équations éq. II-12 et éq. II-19 dans l'équation éq. II-24, on obtient :

$$\langle D_\mu \nabla c_\mu \rangle = \varepsilon_\mu D_\mu \nabla C_\mu + C_\mu D_\mu \nabla \varepsilon_\mu + \frac{D_\mu}{V^*} \int_{A_{\mu s}} \mathbf{n}_{\mu s} C_\mu dA + \frac{D_\mu}{V^*} \int_{A_{\mu s}} \mathbf{n}_{\mu s} \tilde{c}_\mu dA \quad \text{éq. II-25}$$

On montre que, en négligeant les termes au second ordre, on a [Quintard 1994a; Quintard 1994b; Quintard 1994c; Quintard 1994d; Quintard 1994e]

$$\frac{1}{V^*} \int_{A_{\mu s}} \mathbf{n}_{\mu s} C_\mu dA = C_\mu \underbrace{\frac{1}{V^*} \int_{A_{\mu s}} \mathbf{n}_{\mu s} dA}_{= -\nabla \varepsilon_\mu} = -C_\mu \nabla \varepsilon_\mu \quad \text{éq. II-26}$$

L'équation éq. II-24 devient :

$$\langle D_\mu \nabla c_\mu \rangle = \varepsilon_\mu D_\mu \nabla C_\mu + \frac{D_\mu}{V_\mu} \int_{A_{\mu s}} \mathbf{n}_{\mu s} \tilde{c}_\mu dA \quad \text{éq. II-27}$$

En regroupant les équations éq. II-23 et éq. II-27 on obtient

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_\mu C_\mu + a_{v\mu s} F(C_\mu)) = \nabla \cdot \left(\varepsilon_\mu D_\mu \nabla C_\mu + \frac{D_\mu}{V_\mu} \int_{A_{\mu s}} \mathbf{n}_{\mu s} \tilde{c}_\mu dA \right) \quad \text{éq. II-28}$$

Il reste pour obtenir une forme "fermée", i.e. exprimée uniquement en termes de grandeurs moyennes, à déterminer \tilde{c}_μ . En combinant les équations éq. II-5 et éq. II-19 on obtient :

$$\frac{\partial C_\mu}{\partial t} + \frac{\partial \tilde{c}_\mu}{\partial t} = \nabla \cdot (D_\mu \nabla C_\mu) + \nabla \cdot (D_\mu \nabla \tilde{c}_\mu) \quad \text{éq. II-29}$$

L'équilibre thermodynamique nous donne

$$\mathbf{n}_{\mu s} \cdot D_\mu \nabla c_\mu \approx 0 \quad \text{éq. II-30}$$

Dès lors, L'équation éq. II-15 devient (on applique de nouveau le théorème de prise de moyenne au terme de l'accolade) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_\mu}{\partial t} &\approx \frac{1}{\varepsilon_\mu} \nabla \cdot \underbrace{\langle D_\mu \nabla c_\mu \rangle}_{\varepsilon_\mu D_\mu \nabla C_\mu + \frac{1}{V^*} \int_{A_{\mu s}} \mathbf{n}_{\mu s} D_\mu c_\mu dA} + \text{terme petit} \\ &\quad \varepsilon_\mu D_\mu \nabla C_\mu + \frac{1}{V^*} \int_{A_{\mu s}} \mathbf{n}_{\mu s} D_\mu c_\mu dA \end{aligned} \quad \text{éq. II-31}$$

$$\frac{\partial C_\mu}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon_\mu} \left[\nabla \cdot \varepsilon_\mu D_\mu \nabla C_\mu + \frac{1}{V^*} \int_{A_{\mu s}} \mathbf{n}_{\mu s} D_\mu c_\mu dA \right] \quad \text{éq. II-32}$$

En soustrayant éq. II-32 à éq. II-29, on arrive à :

$$\frac{\partial \tilde{c}_\mu}{\partial t} = \nabla \cdot (D_\mu \nabla \tilde{c}_\mu) - \frac{1}{\varepsilon_\mu V^*} \int_{A_{\mu s}} \mathbf{n}_{\mu s} D_\mu c_\mu dA \quad \text{éq. II-33}$$

$$\frac{\partial \tilde{c}_\mu}{\partial t} \text{ relaxe en temps comme } \frac{d_\mu^2}{D_\mu} \text{ alors que } \frac{\partial C_\mu}{\partial t} \text{ relaxe en temps comme } \frac{l_m^2}{D_\mu}, \text{ le flux local}$$

étant petit comparé au flux sur le domaine mésoporeux, on a alors

$$0 = \nabla \cdot (D_\mu \nabla \tilde{c}_\mu) \quad \text{éq. II-34}$$

En utilisant l'équation éq. II-19 dans l'équation éq. II-30, il vient :

$$\mathbf{n}_{\mu s} \cdot D_\mu \nabla C_\mu = -\mathbf{n}_{\mu s} \cdot D_\mu \nabla \tilde{c}_\mu \quad \text{éq. II-35}$$

En prenant les équations éq. II-34 et éq. II-35, avec la condition de moyenne nulle, on observe que le problème définissant la déviation \tilde{c}_μ est linéaire par rapport au terme source macroscopique ∇C_μ . De manière très générale, on représentera \tilde{c}_μ par la relation linéaire [Carbonell 1983] :

$$\tilde{c}_\mu = \mathbf{b}_\mu \cdot \nabla C_\mu + \dots \quad \text{éq. II-36}$$

Les points symbolisent les termes du second ordre en $\nabla^2 C_\mu$ que nous négligeons. Le vecteur \mathbf{b}_μ est choisi pour annuler les termes d'ordre 1 concernant ∇C_μ dans l'équation éq. II-35 ($\mathbf{b}_\mu \approx o(d_\mu)$). L'équation éq. II-34 s'écrit :

$$0 = \nabla \cdot (\nabla \mathbf{b}_\mu) \cdot \nabla C_\mu \quad \text{éq. II-37}$$

ceci doit être vrai pour tout ∇C_μ , donc \mathbf{b}_μ doit satisfaire l'équation :

$$0 = \nabla \cdot (\nabla \mathbf{b}_\mu) \quad \text{éq. II-38}$$

les conditions limites sont alors :

$$\mathbf{n}_{\mu s} = -\mathbf{n}_{\mu s} \cdot \nabla \mathbf{b}_\mu \quad \text{éq. II-39}$$

Pour résoudre le problème, on a deux conditions supplémentaires sur \mathbf{b}_μ , la condition de moyenne nulle implique :

$$\langle \mathbf{b}_\mu \rangle = 0 \quad \text{éq. II-40}$$

Si on suppose un milieu poreux spatialement périodique, nous avons :

$$\mathbf{b}_\mu(x + l_i) = \mathbf{b}_\mu(x) \quad \text{éq. II-41}$$

où l_i représente les coordonnées d'un vecteur nécessaire à la description spatiale du milieu poreux périodique [Brenner 1980]. Dans notre cas, la mésoporosité n'est pas strictement périodique. Les domaines mésoporeux sont homogènes à l'échelle de leur taille, en choisissant un l_i adapté, nous

pouvons considérer le domaine mésoporeux comme périodique. On notera le résultat fondamental que, \mathbf{b}_μ ne dépend que de la structure géométrique du milieu poreux. De plus, on a l'estimateur suivant

$$\mathbf{b}_\mu \approx o(d_\mu) \quad \text{éq. II-42}$$

l'équation éq. II-36 nous donne alors l'estimation suivante :

$$\tilde{c}_\mu \approx o\left(\frac{d_\mu \delta C_\mu}{l_m}\right) \quad \text{éq. II-43}$$

qui a été utilisée précédemment.

Finalement, en combinant les équations éq. II-27 et éq. II-36 :

$$\langle D_\mu \nabla c_\mu \rangle = \nabla \cdot \left(\varepsilon_\mu D_\mu \nabla C_\mu + \frac{D_\mu}{V^*} \int_{A_{\mu s}} n_{\mu s} \mathbf{b}_\mu \cdot \nabla C_\mu dA \right) \quad \text{éq. II-44}$$

ce qui permet d'écrire aussi le flux macroscopique sous la forme :

$$\langle D_\mu \nabla c_\mu \rangle = \varepsilon_\mu \mathbf{D}_\mu^* \cdot \nabla C_\mu \quad \text{éq. II-43}$$

En identifiant les termes des deux équations précédentes, on trouve l'expression du coefficient de diffusion effectif du domaine mésoporeux :

$$\mathbf{D}_\mu^* = D_\mu \mathbf{I} + \frac{D_\mu}{\varepsilon_\mu V^*} \int_{A_{\mu s}} \mathbf{n}_{\mu s} \mathbf{b}_\mu dA \quad \text{éq. II-45}$$

où \mathbf{I} est le tenseur unité.

Nous obtenons donc après avoir injecté l'équation éq. II-23 dans l'équation éq. II-45 l'équation de diffusion dans le domaine mésoporeux :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_\mu C_\mu + a_{v\mu s} F(C_\mu)) = \nabla \cdot (\varepsilon_\mu \mathbf{D}_\mu^* \cdot \nabla C_\mu) \quad \text{éq. II-46}$$

Le milieu mésoporeux a ainsi été homogénéisé.

II-B-2. Description du modèle à l'échelle des macropores

En résumé les équations sont :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{\partial c_M}{\partial t} = \nabla \cdot D_M \nabla C_M & \text{dans les macropores} \quad \text{éq. II-47} \\ \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_\mu C_\mu + a_{v\mu s} F(C_\mu)) = \nabla \cdot (\varepsilon_\mu \mathbf{D}_\mu^* \cdot \nabla C_\mu) & \text{dans le domaine mésoporeux} \quad \text{éq. II-48} \end{array} \right.$$

Les conditions limites sont l'égalité des concentrations à l'interface macroporosité - domaine mésoporeux :

$$c_M = C_\mu \quad \text{ q. II-49}$$

et l'égalité du flux à l'interface macroporosité - domaine mésoporeux (pas d'adsorption sur la surface externe du domaine mésoporeux).

$$\mathbf{n}_{M\mu} \cdot D_M \nabla c_M = \mathbf{n}_{M\mu} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_\mu \mathbf{D}_\mu^* \cdot \nabla C_\mu \quad \text{sur la surface macro-méso} \quad \text{ q. II-50}$$

Ces conditions aux limites supposent que la vitesse de diffusion soit suffisamment forte pour que le gradient de concentration à l'interface soit suffisamment faible. Dans le cas contraire, l'expression de la condition interfaciale est plus complexe. On se reportera aux travaux de Vald s-Parada [Vald s-Parada 2006] pour une approche plus détaillée de cette question. Dans nos applications, nous ferons cette hypothèse. Le cas contraire correspondrait en fait à une mauvaise utilisation du catalyseur, qui aurait probablement induit l'abandon du matériau considéré. Les simulations effectuées par la suite confortent ce choix.

Au début de l'expérience, il n'y a pas de soluté dans l'extrudé, on a donc la condition initiale :

$$c_M = C_\mu = 0 \quad \text{ q. II-51}$$

Aux limites, nous avons la concentration initiale du bain C_{bain0} à l'extérieur de l'extrudé et une condition de flux nul au centre.

Enfin, nous considérons que le bain à une concentration homogène C_{bain} . La décroissance de concentration dans le bain est régie par :

$$V_{bain} \frac{\partial C_{bain}}{\partial t} = \text{flux échangé} \quad \text{ q. II-52}$$

II-B-3. Implémentation numérique du modèle à l'échelle des macropores

II-B-3-a. Généralités

L'implémentation de ces équations a été effectuée sur le logiciel Comsol MultiphysicsTM qui permet la résolution des équations aux dérivées partielles par la méthode des éléments finis [Frey 1999].

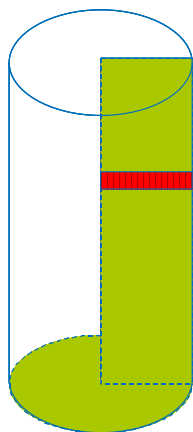


Figure II-3 :
élément
infinitement fin
d'un extrudé

Considérons un élément infiniment fin de nos extrudés Figure II-3. Nous avons adopté une géométrie simple, la macroporosité irrigue les domaines mésoporeux (représentés par les petits rectangles), ce type de géométrie est justifié par les mesures de porosimétrie mercure qui montrent que la macroporosité est percolante en 3D (§ I-A-3-b.). Il est à noter que nous faisons ici une approximation, puisque les images MEB montrent que la macroporosité n'est pas percolante en 2D (elle l'est en 3D). Le rapport du volume macroporeux sur le volume des domaines mésoporeux (petit rectangle) respecte le rapport expérimental. La taille des domaines mésoporeux est celle obtenue sur les clichés MEB. Nous avons des conditions de continuité pour la concentration et le flux à la frontière macroporosité-domaine mésoporeux. Le réseau macroporeux présente une faible tortuosité de l'ordre de 2 (Annexe II). Compte tenu de la taille de nos molécules et de la géométrie vue par MEB, cette valeur est cohérente.

Nous travaillons sur un demi-diamètre d'extrudé, les conditions de symétrie impliquent donc un flux nul au centre de l'extrudé.

La concentration dans le bain est considérée comme homogène (i.e. sans gradient de concentration, ce qui est assuré par une circulation du fluide autour des extrudés) ce qui nous a permis de mettre en équation un bain monodimensionnel, et donc de gagner alors du temps de calcul et de la mémoire.

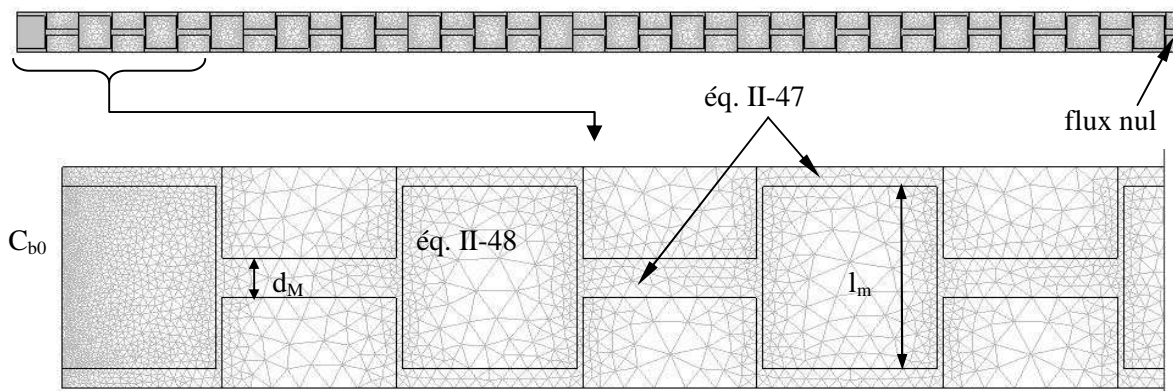


Figure II-4 : schéma d'implémentation du modèle direct

II-B-3-b. Détermination du diamètre équivalent cylindre pour le support trilobe

Le support de GAB2 a été extrudé sous forme trilobes. Or nous travaillons sur un élément de volume réduit à une dimension, ce qui nécessite un rayon constant, ce qui n'est pas le cas pour un trilobe. Nous devons donc soit utiliser la géométrie trilobe soit trouver une équivalence trilobe cylindre. La première solution n'est pas envisageable pour des raisons de limitation informatique.

Nous avons donc choisi de considérer le GAB2 comme un cylindre qui se comporterait du point de vue du transport par diffusion comme le trilobe réel. Dans un premier temps nous savons que le rayon équivalent, noté R_{eq} , sera compris entre les cercles inscrit et exinscrit du trilobe noté respectivement R_{ins} et R_{exin} (ANNEXE I). Nous avons donc $1,31R_t < R_{eq} < 2,15R_t$. Vu la forme complexe du trilobe, il est peu probable que le rayon équivalent soit la moyenne géométrique des deux rayons. Nous avons utilisé la simulation numérique afin de comparer la variation de concentration en fonction du temps au centre du trilobe et au centre du cylindre équivalent. Nous avons optimisé le paramètre R_{eq} afin de superposer les deux courbes. Nous avons obtenu l'optimum pour un rapport R_{eq}/R_t de 1,53. Dans le cas du GAB2 R_t est de 0,36 mm ce qui donne un rayon de $R_{eq} = 0,55$ mm. Nous avons donc utilisé ce rayon pour implémenter le modèle GAB2.

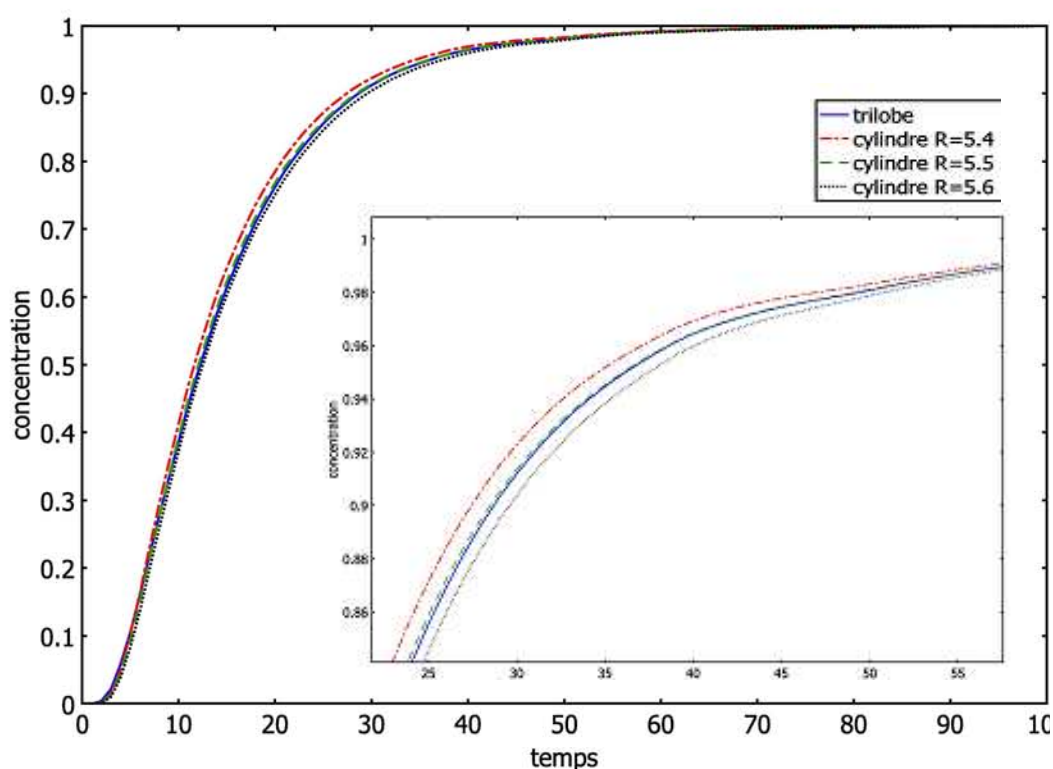


Figure II-5 : Évolution de la concentration au centre du trilobe et de trois cylindres de rayon 0,54 – 0,55 – 0,56 mm. (unités arbitraires)

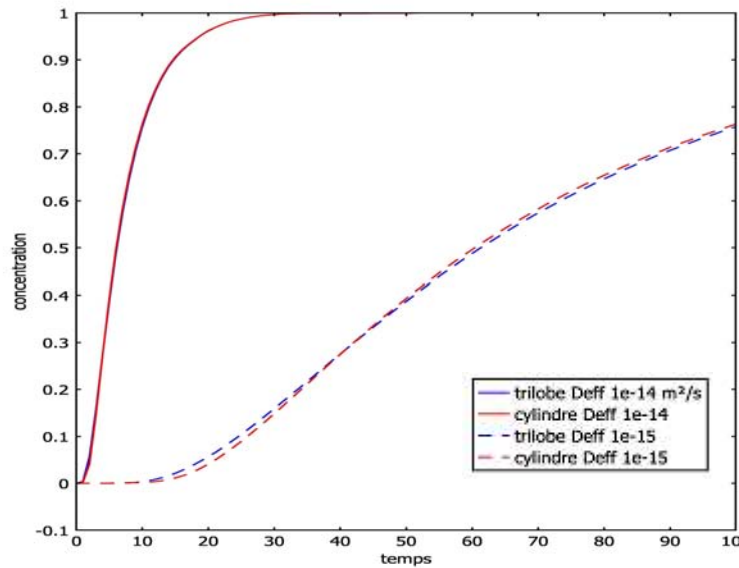


Figure II-6 : Évolution du profil de concentration au centre du trilobe et du cylindre équivalent en fonction du coefficient de diffusion.

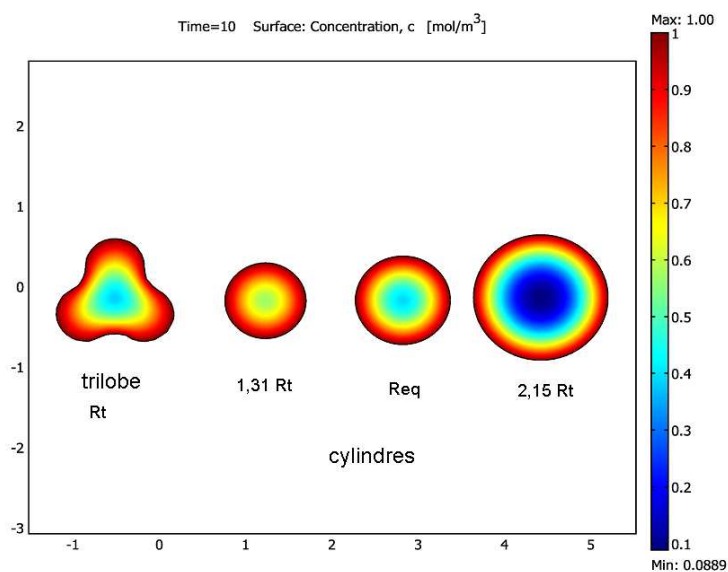


Figure II-7 : Évolution du profil de concentration pour un trilobe et pour 3 cylindres

II-B-3-c. Résolution du problème de la discontinuité initiale

Nous avons vu précédemment que les conditions initiales imposaient une discontinuité de concentration à l'interface milieu poreux – bain. Or, pour des paramètres d'adsorption élevés (typiquement, $q_m = 2.10^{-7} \text{ kg.m}^{-3}$ et $K_L = 1,5 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$) le modèle numérique avec des éléments d'ordre 2 ne réussit pas à résoudre les équations aux temps courts. Nous avons eu recours à une fonction « discontinue lissée » ayant une dérivée seconde continue (référéncée sous la dénomination « flc2hs »

dans Comsol Multiphysics). Elle est définie par un polynôme de degré 6. Cette fonction est, dans notre cas implémentée sur un intervalle de 4.10^{-7} m (à noter que les rayons de nos extrudés sont de $5,5.10^{-4}$ et $6,25.10^{-4}$ m). Les simulations effectuées avec ou sans cette fonction de lissage pour des paramètres limites montrent qu'il n'y a pas perturbation significative sur le résultat (Cf. Figure II-9).

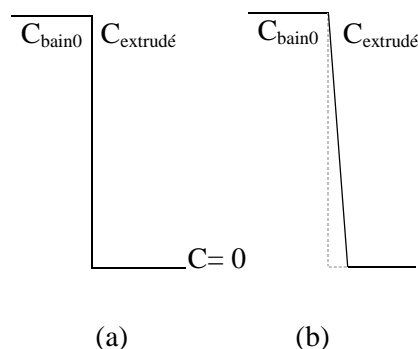


Figure II-8 : Front de discontinuité initiale sans (a) et avec (b) fonction de lissage

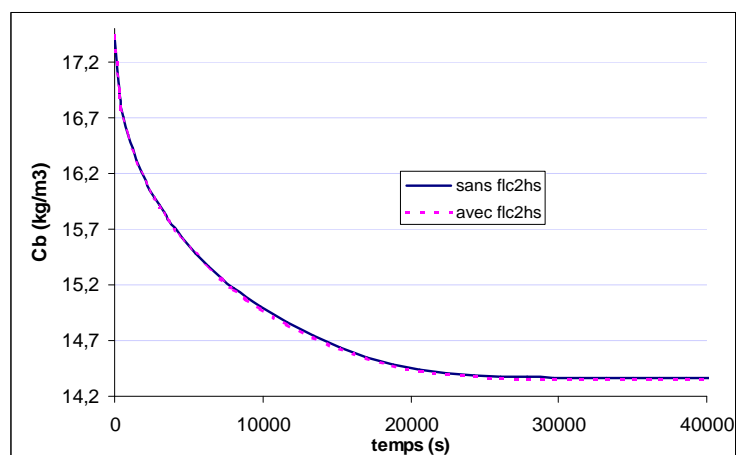


Figure II-9 : Comparaison de l'évolution simulée de la concentration au bord du grain en utilisant ou non une fonction de lissage de la discontinuité initiale

II-B-4. Étude paramétrique

La sensibilité aux paramètres du modèle a été étudiée. Cette étude est utile pour connaître la précision nécessaire au paramètre d'entrée et/ou avec quelle précision les paramètres peuvent être évalués par optimisation en utilisant ce modèle. Pour le système représentatif de PS_1 dans le CCl_4 diffusant dans le support GAB1, nous avons obtenu les courbes représentant la concentration en PS_1 au cours du temps dans le bain en faisant varier la valeur du paramètre étudié et en gardant les autres paramètres constants. Dans un premier temps, les paramètres d'adsorption (K_L et q_m) ont été étudiés puis la sensibilité des deux coefficients de diffusion (macro et méso) a été évaluée.

II-B-4-a. Sensibilité aux paramètres d'adsorption

Pour nos systèmes, le coefficient d'adsorption K_L varie entre 0,1 et 3 $m^3.kg^{-1}$. Dans ce domaine, l'influence de K_L diminue quand K_L augmente. K_L influence significativement la forme de la courbe (une variation de 0,1 $m^3.kg^{-1}$ est visible) jusqu'à 1 $m^3.kg^{-1}$, puis n'a plus beaucoup d'influence, ce qui correspond au fait qu'à l'équilibre, le système a atteint le palier de saturation.

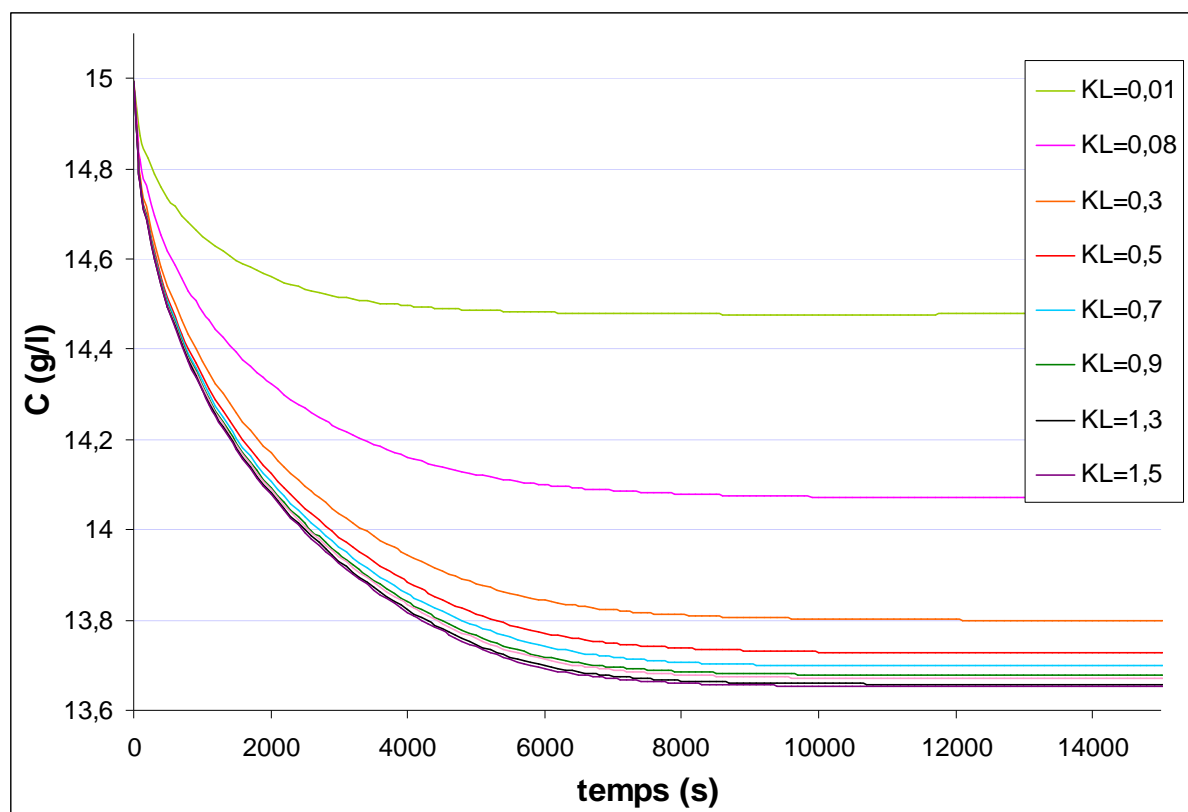


Figure II-10 : Étude de sensibilité de K_L ($\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$)

La quantité maximale adsorbée q_m varie dans notre cas entre 1.10^{-7} et $3.10^{-7} \text{ kg.m}^{-3}$. Nous voyons sur la Figure II-11 que dans ce domaine, ce paramètre est très sensible, puisqu'un écart de $0,2.10^{-7} \text{ kg.m}^{-3}$ a un effet visible.

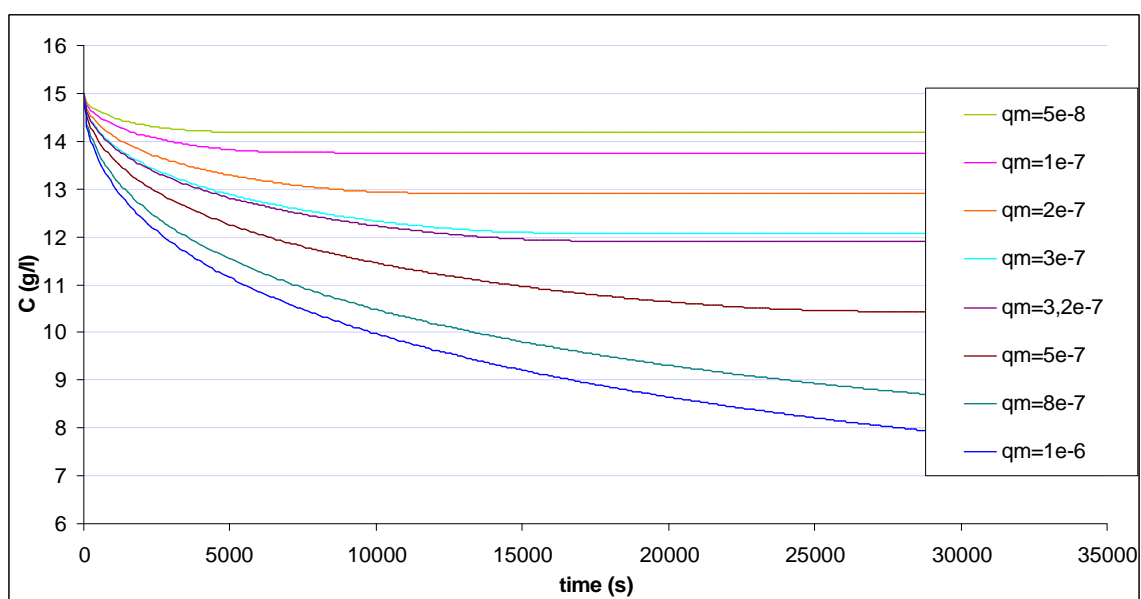


Figure II-11 : Étude de sensibilité de q_m (kg.m^{-3})

II-B-4-b. Sensibilité aux coefficients de diffusion

Nous avons effectué la même démarche pour les coefficients de diffusion. Il en ressort que l'influence du coefficient de diffusion macroporeux est moins importante comparée à l'influence du coefficient de diffusion effectif mésoporeux. En effet, une variation de $0,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ du coefficient de diffusion macroporeux est significative, alors qu'elle n'est visible qu'à partir d'une variation de $0,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le coefficient de diffusion mésoporeux.

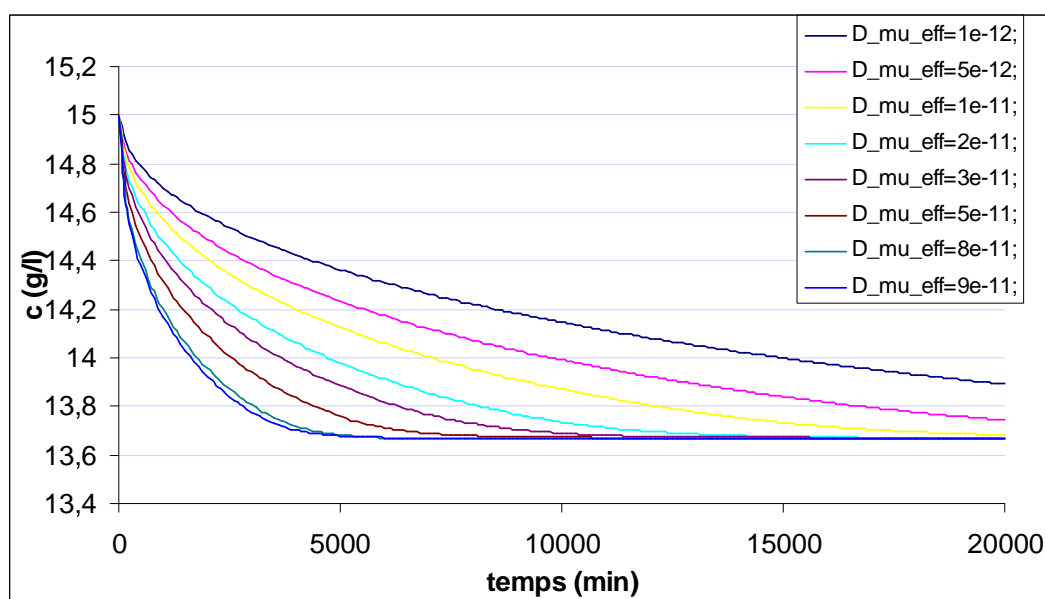


Figure II-12 : Étude de sensibilité de D_{μ}^* ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

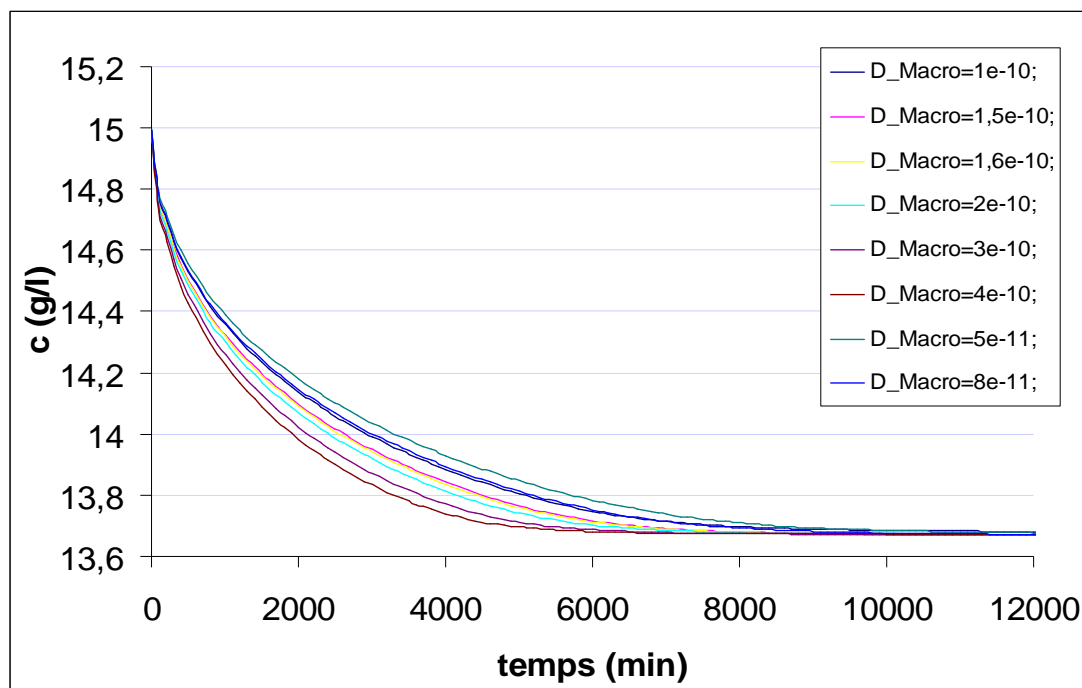


Figure II-13 : Étude de sensibilité de D_M ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

II-B-5. Bilan matière

Afin de vérifier la validité des calculs, nous avons effectué un bilan matière. Le bilan matière sur les molécules sondes nous donne l'égalité entre la quantité de matière initiale contenue dans le bain (l'intérieur des grains a une concentration en molécule sonde nulle) et la quantité de matière à l'équilibre dans le bain, dans les pores (macro et mésoporosité) et sur la surface du support. Cette égalité se traduit par l'expression suivante :

$$V_b C_{bain0} = V_b C_{eq} + V_{Macro} C_{eq} + V_{\mu} C_{eq} + q_{ads} \quad \text{éq. II-53}$$

avec V_b volume du bain, C_{bain0} concentration initiale dans le bain, C_{eq} concentration à l'équilibre, V_{Macro} volume de macroporosité, V_{μ} volume de mésoporosité et q_{ads} quantité adsorbée à la surface du support à l'équilibre. En développant, nous avons :

$$V_b C_{bain0} = V_b C_{eq} + V_{macro} C_{eq} + \left(\varepsilon_{\mu} + a_{v\mu s} \frac{K_L q_m}{1 + K_L C_{eq}} \right) C_{eq} V_{més0} \quad \text{éq. II-54}$$

$$V_b C_{bain0} = V_b C_{eq} + V_{Macro} C_{eq} + \varepsilon_{\mu} V_m C_{eq} + V_m \frac{S}{V_{\mu}} \frac{K_L q_m C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad \text{éq. II-55}$$

Pour chaque simulation, nous avons effectué ce bilan matière, l'écart est toujours de moins de 0,8%. Notons, qu'avec ce bilan, nous pouvons obtenir une équation du second degré qui a pour solution deux racines, l'une négative et l'autre positive. Ce qui peut nous permettre de prédire la concentration finale.

$$\begin{aligned} & \overbrace{(V_b K_L + V_{Macro} K_L + \varepsilon_{\mu} V_m K_L)}^{=F1} C_{eq}^2 + \\ & \underbrace{(V_b + V_{Macro} + \varepsilon_{\mu} V_m + \frac{S}{V_{\mu}} V_m K_L q_m - V_b C_{bain0} K_L)}_{=F2} C_{eq} - \underbrace{V_b C_{b0}}_{=F3} = 0 \end{aligned} \quad \text{éq. II-56}$$

D'où l'expression de la concentration finale :

$$C_{eq} = \frac{-F2 + \sqrt{F2^2 - 4 \times F1 \times F3}}{2 \times F1} \quad \text{éq. II-57}$$

II-B-6. Champs de concentration

Nous avons effectué quelques simulations avec ce modèle en faisant varier le coefficient de diffusion mésoporeux afin d'étudier le profil de concentration dans l'extrudé. L'enjeu est ici de taille puisque cela doit nous permettre d'orienter la modélisation à l'échelle au dessus, comme on le verra aux paragraphes suivants. En particulier, on distinguera deux classes de modèles macroscopiques :

1. un modèle équilibre local caractérisé par une seule concentration moyenne pour le mélange des deux milieux, si les fluctuations de concentration sont faibles dans une cellule unitaire représentative,
2. des modèles non-équilibre local (il en existe plusieurs) dans le cas contraire, c'est-à-dire si un retard significatif existe pour la diffusion des macropores vers la matrice mésoporeuse.

Les figures ci dessous présentent les profils de concentration dans un extrudé avec un rapport entre les coefficients de diffusion dans la macroporosité et dans le domaine mésoporeux de 4 ; 100 ; 1000 et 10 000 (Figure II-14 à Figure II-17). Force est de constater que ce milieu poreux se comporte comme un double milieu lorsque le rapport des coefficients de diffusion approche 1000. Ce qui, compte tenu, des coefficients de diffusion évalués par RMN-GCP ou par les corrélations de type Pappenheimer [Prasher 1978] ne semble pas être notre cas. Il est donc intéressant de développer un modèle macroporeux du type équilibre local.

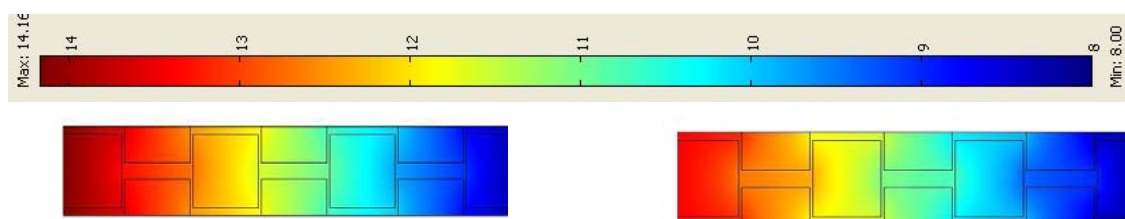


Figure II-14 : Profil de concentration dans l'extrudé

pour $\frac{D_M}{D_\mu^*} = 4$

Figure II-15 : Profil de concentration dans

l'extrudé pour $\frac{D_M}{D_\mu^*} = 100$

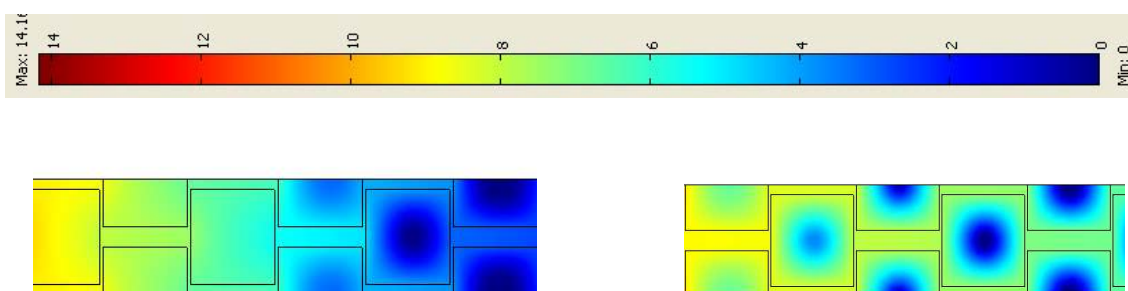


Figure II-16 : Profil de concentration dans l'extrudé

pour $\frac{D_M}{D_\mu^*} = 1000$

Figure II-17 : Profil de concentration dans

l'extrudé pour $\frac{D_M}{D_\mu^*} = 10000$

II-C. Modèle macroporeux équilibre local

Le modèle à l'échelle des macropores peut être grandement simplifié dans le cas où nous avons un équilibre local, ce qui est vérifié lorsque nous avons $D_M \approx \varepsilon_\mu D_\mu^*$.

On définit une concentration moyenne pour un volume représentatif à l'échelle de la macroporosité. Nous avons les relations suivantes :

$$\{c_M\} = \frac{1}{V_E} \int_{V_E} c_M dV = \Phi_M c_M^* \quad \text{sur le domaine macroporeux} \quad \text{éq. II-58}$$

avec
$$\Phi_M = \frac{V_M}{V_E} \quad \text{éq. II-59}$$

ainsi que

$$\{C_\mu\} = \frac{1}{V_E} \int_{V_E} C_\mu dV = \Phi_m C_\mu^* \quad \text{sur le domaine mésoporeux} \quad \text{éq. II-60}$$

avec
$$\Phi_m = \frac{V_m}{V_E} \quad \text{éq. II-61}$$

où V_M est le volume macroporeux, V_m le volume du domaine mésoporeux et V_E le volume d'extrudé.

Comme précédemment, nous décomposons les concentrations :

$$c_M = c_M^* + \tilde{c}_M \quad \text{éq. II-62}$$

$$C_\mu = C_\mu^* + \tilde{c}_\mu \quad \text{éq. II-63}$$

avec \tilde{c}_i qui représente la déviation spatiale de la concentration, sa moyenne est nulle. Nous supposons que la concentration moyenne change à grande échelle et que la déviation spatiale est faible devant la concentration moyenne.

Nous prenons la moyenne de l'éq. II-47 sur le volume d'extrudé nous avons :

$$\frac{\partial \Phi_M c_M^*}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\Phi_M D_M \nabla c_M^* + \frac{D_M}{V_E} \int_{A_{Mm}} \mathbf{n}_{Mm} \tilde{c}_M dA \right) + \underbrace{\frac{1}{V_E} \int_{A_{Mm}} \mathbf{n}_{Mm} \cdot D_M \nabla c_M dA}_{K_{Mm}} \quad \text{éq. II-64}$$

En prenant la moyenne de l'éq. II-46 sur le volume d'extrudé, nous obtenons :

$$\{\varepsilon_\mu C_\mu + a_{v\mu s} F(C_\mu)\} = \Phi_m \varepsilon_\mu C_\mu^* + \Phi_m a_{v\mu s} F(C_\mu^*) \quad \text{éq. II-65}$$

En ayant utilisé comme précédemment le développement limité de la fonction F au voisinage de C_μ^* :

$$F(C_\mu) = F(C_\mu^*) + \underbrace{\frac{\partial F}{\partial c} \Big|_{C_\mu^*}}_{\text{petit}} \tilde{c}_\mu + \dots \quad \text{éq. II-66}$$

On a alors en supposant D_μ^* constant :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\Phi_m \varepsilon_\mu C_\mu^* + \Phi_m a_{v\mu s} F(C_\mu^*)) = \nabla \cdot \left(\Phi_m \varepsilon_\mu \mathbf{D}_\mu^* \nabla C_\mu^* + \frac{\varepsilon_\mu \mathbf{D}_\mu^*}{V_E} \int_{A_{Mm}} \mathbf{n}_{mM} \tilde{C}_\mu dA \right) - K_{Mm} \quad \text{éq. II-67}$$

Dès lors, il nous faut déterminer \tilde{C}_M et \tilde{C}_μ pour exprimer les équations uniquement en termes de grandeurs moyennes. Pour cela on procède comme dans le développement du premier modèle, en combinant éq. II-47 et éq. II-62, nous avons une équation à laquelle nous retranchons éq. II-64/ Φ_M , ce qui nous donne :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{C}_M}{\partial t} &= \nabla \cdot (D_M \nabla C_M^*) + \nabla \cdot (D_M \nabla \tilde{C}_M) - \\ &\frac{1}{\Phi_M} \left(\nabla \cdot D_M \nabla \Phi_M C_M^* + \frac{1}{V_E} \int_{A_{Mm}} \mathbf{n}_{Mm} D_M C_M dA + \frac{1}{V_E} \int_{A_{Mm}} \mathbf{n}_{Mm} \cdot D_M \nabla C_M dA \right) \end{aligned} \quad \text{éq. II-68}$$

En appliquant le même traitement pour l'équation éq. II-48, nous avons :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_\mu C_\mu^* + a_{v\mu s} F(C_\mu^*)) + \frac{\partial}{\partial t} \left(\varepsilon_\mu \tilde{C}_\mu + a_{v\mu s} \frac{\partial F(\tilde{C}_\mu)}{\partial C_\mu} \right) = \nabla \cdot (\varepsilon_\mu \mathbf{D}_\mu^* \nabla C_\mu^*) + \nabla \cdot (\varepsilon_\mu \mathbf{D}_\mu^* \nabla \tilde{C}_\mu) \quad \text{éq. II-69}$$

On retranche, à cette équation, l'équation moyenne éq. II-67 divisée par Φ_m

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\varepsilon_\mu \tilde{C}_\mu + a_{v\mu s} \frac{\partial F(\tilde{C}_\mu)}{\partial C_\mu} \right) = \nabla \cdot (\varepsilon_\mu \mathbf{D}_\mu^* \nabla \tilde{C}_\mu) - \frac{\varepsilon_\mu \mathbf{D}_\mu^*}{\Phi_m V_E} \int_{A_{Mm}} \mathbf{n}_{mM} \tilde{C}_\mu dA \quad \text{éq. II-70}$$

Par analogie avec le traitement effectué sur le domaine mésoporeux nous avons

$$0 = \nabla \cdot (D_M \nabla \tilde{C}_M) \quad \text{éq. II-71}$$

et

$$0 = \nabla \cdot (\mathbf{D}_\mu^* \nabla \tilde{C}_\mu) \quad \text{éq. II-72}$$

Si nous supposons un équilibre local nous avons

$$C_M^* = C_\mu^* = C^* \quad \text{éq. II-73}$$

Les conditions aux limites à l'interface A_{Mm} sur les flux et sur les concentrations sont :

$$\mathbf{n}_{Mm} \cdot D_M \nabla \tilde{C}_M + \mathbf{n}_{Mm} \cdot D_M \nabla C^* = \mathbf{n}_{Mm} \cdot \varepsilon_\mu \mathbf{D}_\mu^* \nabla \tilde{C}_\mu + \mathbf{n}_{Mm} \cdot \varepsilon_\mu \mathbf{D}_\mu^* \nabla C^* \quad \text{éq. II-74}$$

$$C_M^* + \tilde{C}_M = C_\mu^* + \tilde{C}_\mu \Rightarrow \tilde{C}_M = \tilde{C}_\mu \quad \text{éq. II-75}$$

Nous écrivons les déviations \tilde{C}_M et \tilde{C}_μ comme linéaires par rapport au terme source macroscopique ∇C^* ce qui donne :

$$\tilde{c}_M = \mathbf{b}_M \cdot \nabla C^* + \dots \quad \text{éq. II-76}$$

$$\tilde{C}_\mu = \mathbf{b}_m \cdot \nabla C^* + \dots \quad \text{éq. II-77}$$

D'après l'équation éq. II-75, nous avons à l'interface :

$$\mathbf{b}_M = \mathbf{b}_m \quad \text{éq. II-78}$$

L'équation éq. II-74 devient

$$\mathbf{n}_{Mm} \cdot D_M \nabla \mathbf{b}_M + \mathbf{n}_{Mm} \cdot D_M = \mathbf{n}_{Mm} \cdot \varepsilon_\mu \mathbf{D}_\mu^* \nabla \mathbf{b}_\mu + \mathbf{n}_{Mm} \cdot \varepsilon_\mu \mathbf{D}_\mu^* \quad \text{éq. II-79}$$

Il faut préciser que nous avons les conditions supplémentaires de périodicité et de moyenne nulle sur \mathbf{b}_M et \mathbf{b}_m pour résoudre le problème :

$$\mathbf{b}_M(x + \ell_i) = \mathbf{b}_M(x) \quad \text{éq. II-80}$$

$$\mathbf{b}_m(x + \ell_i) = \mathbf{b}_m(x) \quad \text{éq. II-81}$$

$$\{\mathbf{b}_M\} + \{\mathbf{b}_m\} = 0 \quad \text{éq. II-82}$$

Finalement, en sommant l'éq. II-64 et éq. II-67, nous obtenons une équation unique :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\Phi_M C^* + \Phi_m \varepsilon_\mu C^* + \Phi_m a_{v\mu s} F(C^*)) = \nabla \cdot (\mathbf{D}_E^* \nabla C^*) \quad \text{éq. II-83}$$

Nous pouvons donner après identification l'expression du coefficient de diffusion effectif global

$$\mathbf{D}_E^* = \Phi_M D_M \mathbf{I} + \Phi_m \varepsilon_\mu \mathbf{D}_\mu^* + \frac{D_M}{V_E} \int_{A_{Mm}} \mathbf{n}_{Mm} \mathbf{b}_M dA + \frac{\varepsilon_\mu \mathbf{D}_\mu^*}{V_E} \int_{A_{Mm}} \mathbf{n}_{Mm} \mathbf{b}_m dA \quad \text{éq. II-84}$$

Après avoir injecté l'éq. II-78 dans cette dernière équation, nous factorisons et obtenons :

$$\mathbf{D}_E^* = \Phi_M D_M \mathbf{I} + \Phi_m \varepsilon_\mu \mathbf{D}_\mu^* + \frac{D_M \mathbf{I} - \varepsilon_\mu \mathbf{D}_\mu^*}{V_E} \int_{A_{Mm}} \mathbf{n}_{Mm} \mathbf{b}_M dA \quad \text{éq. II-85}$$

Dans le cas d'un équilibre local, nous avons un système décrit par une unique équation avec un coefficient de diffusion effectif global, qui peut être calculé en résolvant le problème de *fermeture* présenté ci-dessus.

II-D. Modèle mixte à l'échelle des macropores

Dans le cas où nous n'avons pas un équilibre local, c'est-à-dire lorsque les milieux M et μ ont un comportement décalé, il est plus efficace de ne pas rechercher à décrire ce comportement complexe par une seule équation. Cependant, pour gagner en temps de calcul et économiser de la mémoire pendant les étapes d'optimisation, il est intéressant de simplifier le premier modèle. Ceci peut se faire

en développant un modèle dit mixte pour lequel, les macropores sont homogénéisés et les domaines mésoporeux regroupés mais résolus à la petite échelle.

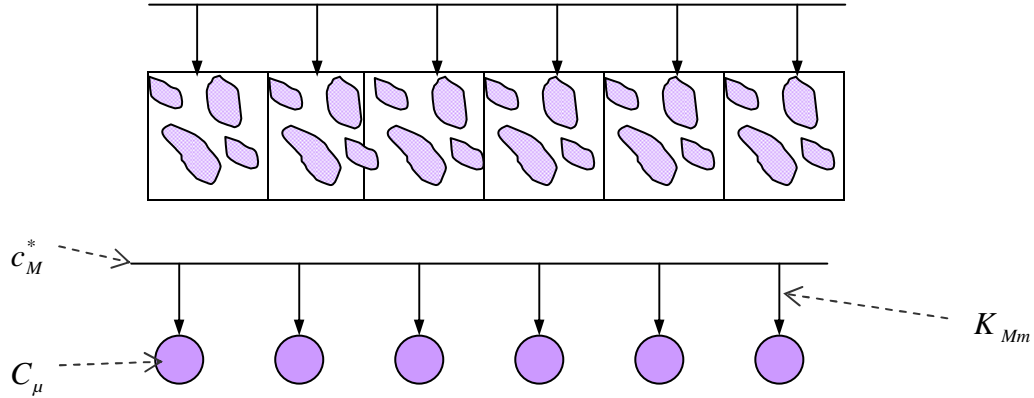


Figure II-18 : schéma de principe du modèle mixte

Compte tenu que le traitement de ce problème est similaire au traitement effectué au paragraphe II-B-1, non plus à l'échelle du domaine mésoporeux mais à l'échelle de l'extrudé, nous décrirons plus succinctement l'établissement des équations. De plus, nous utiliserons le même formalisme que précédemment pour faciliter la compréhension des analogies.

En moyennant sur l'extrudé l'équation éq. II-47 et en lui appliquant le théorème de la prise de moyenne, nous obtenons

$$\frac{\partial \Phi_M c_M^*}{\partial t} = \nabla \cdot \{D_M \nabla c_M\} + \frac{1}{V_E} \int_{A_{Mm}} \mathbf{n}_{Mm} \cdot D_M \nabla c_M dA \quad \text{éq. II-86}$$

Comme précédemment, nous voulons établir les équations en fonction de la concentration moyenne c_M^* en utilisant l'équation éq. II-62 (dans laquelle \tilde{c}_M qui représente la déviation spatiale de la concentration, sa moyenne est nulle. C'est-à-dire que nous supposons que la concentration moyenne change à grande échelle et que la déviation spatiale est faible devant la concentration moyenne)

A l'interface macropore – mésopores, nous avons continuité de la concentration :

$$c_M = C_\mu \text{ sur } A_{Mm} \quad \text{éq. II-87}$$

donc

$$c_M^* + \underbrace{\tilde{c}_M}_{\text{petit}} = C_\mu \text{ sur } A_{Mm} \quad \text{éq. II-88}$$

En négligeant la fluctuation de concentration sur la surface, nous avons

$$c_M^* \approx C_\mu \text{ sur } A_{Mm} \quad \text{éq. II-89}$$

$$\frac{\partial c_M}{\partial t} = \nabla \cdot (D_M \nabla c_M) \quad \text{éq. II-90}$$

$$\frac{\partial c_M^*}{\partial t} + \frac{\partial \tilde{c}_M}{\partial t} = \nabla \cdot (D_M \nabla c_M^*) + \nabla \cdot (D_M \nabla \tilde{c}_M) \quad \text{éq. II-91}$$

On effectue la soustraction éq. II-87 – éq. II-91 – éq. II-86/ Φ_M

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{c}_M}{\partial t} &= \nabla \cdot (D_M \nabla c_M^*) + \nabla \cdot (D_M \nabla \tilde{c}_M) - \\ &\frac{1}{\Phi_M} \left(\nabla \cdot D_M \nabla \Phi_M c_M^* + \frac{1}{V_E} \int_{A_{Mm}} \mathbf{n}_{Mm} D_M c_M dA + \frac{1}{V_E} \int_{A_{Mm}} \mathbf{n}_{Mm} \cdot D_M \nabla c_M dA \right) \end{aligned} \quad \text{éq. II-92}$$

A l'interface macro-méso, nous avons égalité des flux

$$\mathbf{n}_{Mm} \cdot D_M \nabla c_M = \mathbf{n}_{Mm} \cdot \varepsilon_\mu \mathbf{D}_\mu^* \nabla C_\mu \quad \text{éq. II-93}$$

Si $D_M \gg \varepsilon_\mu D_\mu^*$ alors

$$\mathbf{n}_{Mm} \cdot D_M \nabla c_M \approx 0 \quad \text{éq. II-94}$$

L'éq. II-92 se simplifie

$$\frac{\partial \tilde{c}_M}{\partial t} = \nabla \cdot (D_M \nabla \tilde{c}_M) - \frac{1}{\Phi_M} \frac{1}{V_E} \int_{A_{Mm}} \mathbf{n}_{Mm} D_M c_M dA \quad \text{éq. II-95}$$

le théorème de la prise de moyenne nous donne

$$\{D_M \nabla c_M\} = D_M \nabla \{c_M\} + \frac{1}{V_E} \int_{A_{Mm}} \mathbf{n}_{Mm} D_M c_M dA \quad \text{éq. II-96}$$

$$\begin{aligned} \{D_M \nabla c_M\} &= \cancel{\Phi_M D_M \nabla c_M^*} + \cancel{c_M^* D_M \nabla \Phi_M} + \frac{1}{V_E} \int_{A_{Mm}} \mathbf{n}_{Mm} D_M c_M^* dA \\ &+ \frac{1}{V_E} \int_{A_{Mm}} \mathbf{n}_{Mm} D_M \tilde{c}_M dA \end{aligned} \quad \text{éq. II-97}$$

après simplification nous obtenons

$$\{D_M \nabla c_M\} = \Phi_M D_M \nabla c_M^* + \frac{1}{V_E} \int_{A_{Mm}} \mathbf{n}_{Mm} D_M \tilde{c}_M dA \quad \text{éq. II-98}$$

Or, $\frac{\partial \tilde{c}_M}{\partial t}$ relaxe en temps comme $\frac{d_M^2}{D_M}$ alors que $\frac{\partial c_M^*}{\partial t}$ relaxe en temps comme $\frac{d_E^2}{D_M}$

$$\nabla \cdot (D_M \nabla \tilde{c}_M) = 0 \quad \text{éq. II-99}$$

et

$$\tilde{c}_M = \mathbf{b}_M \cdot \nabla c_M^* + \dots \quad \text{éq. II-100}$$

donc

$$\nabla \cdot (D_M \mathbf{b}_M) \cdot \nabla c_M^* = 0 \quad \text{éq. II-101}$$

Le lemme fondamental donne

$$\nabla \cdot (D_M \nabla \mathbf{b}_M) = 0 \quad \text{éq. II-102}$$

De plus l'éq. II-59 couplé avec l'éq. II-90 donne

$$\mathbf{n}_{Mm} \cdot \nabla c_M^* = -\mathbf{n}_{Mm} \cdot \nabla \tilde{c}_M \quad \text{éq. II-103}$$

$$\mathbf{n}_{Mm} = -\mathbf{n}_{Mm} \cdot \nabla \mathbf{b}_M \quad \text{éq. II-104}$$

Comme précédemment, nous avons deux conditions supplémentaires sur \mathbf{b}_M pour résoudre le problème, la condition de moyenne nulle implique :

$$\langle \mathbf{b}_M \rangle = 0 \quad \text{éq. II-105}$$

Si on suppose un milieu poreux spatialement périodique, nous avons :

$$\mathbf{b}_M(x + l_i) = \mathbf{b}_M(x) \quad \text{éq. II-106}$$

où l_i représente les coordonnées d'un vecteur nécessaire à la description spatiale du milieu poreux périodique [Brenner 1980]. On notera que le problème obtenu pour \mathbf{b}_M est équivalent au problème du paragraphe précédent dans lequel on a fait tendre \mathbf{D}_μ^* vers zéro.

L'équation éq. II-100 équation injectée dans l'équation éq. II-97 fournit

$$\{D_M \nabla c_M\} = \Phi_M D_M \nabla c_M^* + \frac{1}{V_E} \int_{A_{Mm}} \mathbf{n}_{Mm} D_M \mathbf{b}_M \cdot \nabla c_M^* dA \quad \text{éq. II-107}$$

soit

$$\nabla \cdot \{D_M \nabla c_M\} = \nabla \cdot (\Phi_M \mathbf{D}_M^* \cdot \nabla c_M^*) \quad \text{éq. II-108}$$

En posant

$$\mathbf{D}_M^* = D_M \mathbf{I} + \frac{D_M}{\varepsilon_M V_E} \int_{A_{Mm}} \mathbf{n}_{Mm} \mathbf{b}_M dA \quad \text{éq. II-109}$$

$$\frac{\partial \Phi_M c_M^*}{\partial t} = \nabla \cdot (\Phi_M \mathbf{D}_M^* \cdot \nabla c_M^*) + K_{Mm} \quad \text{éq. II-110}$$

avec

$$K_{Mm} = \frac{1}{V_E} \int_{A_{Mm}} \mathbf{n}_{Mm} \cdot D_M \nabla c_M dA \quad \text{éq. II-111}$$

Dans le domaine mésoporeux on va résoudre le problème initial à petite échelle, soit

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_\mu C_\mu + a_{v\mu s} F(C_\mu)) = \nabla \cdot (\varepsilon_\mu \mathbf{D}_\mu^* \nabla C_\mu) \quad \text{éq. II-46}$$

avec à l'interface une condition aux limites *mixte* (c'est-à-dire couplant l'échelle micro et l'échelle macro)

$$c_M^* = C_\mu \quad \text{éq. II-112}$$

La dénomination problème mixte vient de ce couplage petite échelle/grande échelle.

II-E. Conclusions

Nous avons à l'issue de ce chapitre trois modèles de transport à l'échelle de l'extrudé. Ces modèles sont, par ordre de niveau de détail décroissant :

- Modèle simulation directe à l'échelle des macropores : la macroporosité irrigue les domaines mésoporeux homogénéisés
- Modèle mixte à l'échelle des macropores : il s'agit d'une simplification du modèle précédent dans laquelle la macroporosité est homogénéisée tandis que la mésoporosité est résolue de manière directe, modulo une simplification de la condition de raccord entre les deux échelles de modélisation.
- Modèle macroporeux équilibre local : le milieu est considéré comme pseudo-homogène et n'est plus régi que par un unique coefficient de diffusion global.

Ces trois modèles reposent sur un modèle d'adsorption non linéaire, de type Langmuir, à l'équilibre. Les coefficients de diffusion sont considérés comme constants (indépendants de la concentration). La résolution de ces modèles se fait par la méthode des éléments finis. Les champs de concentration déterminés avec le modèle direct à l'échelle des macropores montrent que nous n'aurons probablement pas un comportement franchement du type double milieu pour nos systèmes d'études. Dans un premier temps, compte tenu que le temps de calcul nécessaire pour résoudre le modèle direct n'est pas excessif, nous n'avons pas implémenté le modèle mixte. Nous allons donc utiliser le modèle direct à l'échelle des macropores et le modèle macroporeux équilibre local pour interpréter les expériences de cinétique de diffusion du chapitre suivant. Ces deux modèles vont être comparés afin de :

- tester le comportement double milieu de nos supports d'étude pour nos molécules sondes,
- étudier la pertinence des paramètres déterminés en effectuant des ajustements de courbe.

III. Interprétation des expériences de cinétique de diffusion

Ce chapitre présente les expériences menées pour caractériser le transport de nos molécules sondes à l'échelle du grain de catalyseur ainsi que leur interprétation. Il s'agit de l'aboutissement de ce travail de thèse puisque les données expérimentales, présentées au chapitre I et les modèles exposés au chapitre II se trouvent confrontés à des mesures à l'échelle macroscopique.

Nous allons dans un premier temps présenter les dispositifs expérimentaux envisagés pour étudier le transport à l'échelle du grain de nos molécules. Ces dispositifs permettent de mesurer la variation de la concentration en molécules sondes d'un bain entourant un lit de support de catalyseur en fonction du temps. Intuitivement, on se rend compte que cette cinétique de diffusion est dépendante de la taille des molécules sondes, de la géométrie du support, des interactions soluté – solvant – support et éventuellement de la configuration du lit de grains. Dans un deuxième temps nous justifierons, à l'aide de simulations, le choix du dispositif expérimental sélectionné afin de s'affranchir de l'effet de lit. Ensuite, nous présenterons les courbes de cinétique obtenues et ferons une analyse qualitative de ces courbes. Enfin, en utilisant les modèles développés au second chapitre, nous déterminerons des coefficients de diffusion à l'échelle macroscopique qui seront confrontés aux coefficients de diffusion déterminés au premier chapitre à l'échelle du micron.

III-A. Dispositifs expérimentaux

Nous devons donc mesurer la variation, en fonction du temps, de la concentration du bain. Cette concentration sera mesurée par spectroscopie UV dans le tétrachlorure de carbone. Compte tenu de l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion ($D = 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (mesuré sur nos polymères)) et de la taille caractéristique des grains de support de catalyseur (0,5 mm), le temps de relaxation du système est d'environ une journée. Les mesures par prélèvement sont exclues, les dispositifs expérimentaux doivent donc pouvoir faire des mesures en continu. Pour les deux dispositifs, le traitement préliminaire des échantillons est le même. La quantité de support nécessaire à l'expérience est plongée dans du solvant pur afin que les pores du support soient remplis de liquide. Cette étape de préparation est importante pour être sûr que les polystyrènes sont transportés dans le milieu poreux par diffusion (gradient de potentiel chimique Introduction). En effet, si on ajoutait la solution directement sur les supports secs, la solution pénétrerait par écoulement (gradient de pression) ou par capillarité dans la porosité entraînant avec elle les molécules sondes.

III-A-1. Mesures en *batch*

Le premier dispositif envisagé est celui qui a été utilisé pour des expériences de cinétique de diffusion d'asphaltènes lors de stages à l'IFP [Delgove 2000; Fekar 2002]. Il s'agit d'utiliser une cuve d'analyse UV dans laquelle se trouvent les extrudés baignant dans une solution de molécules sondes (Figure III-1). Le surnageant est dosé en continu. L'inconvénient de ce dispositif est qu'il n'y a pas de re-circulation. La question de l'homogénéité de concentration entre les grains est donc posée. Un premier élément de réponse a été apporté par des mesures faites avec des solutions d'asphaltènes [Arribas-Picon 2001]. Ces expériences ont été réalisées avec et sans agitation, et le début des courbes a été comparé. Il a été conclu que, dans le cas du système étudié (catalyseur avec diamètre de macro et mésopores respectifs de 800 et 11 nm et des asphaltènes ayant un rayon de giration estimé à 5 nm), les courbes se superposaient, et donc que la diffusion externe n'était pas limitante. Nous reviendrons sur cette interprétation dans le chapitre III-B.

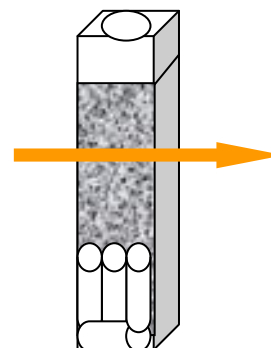


Figure III-1 : Schéma cellule de mesure UV

III-A-2. Mesures en colonne

Le deuxième dispositif est un montage colonne fréquemment utilisé dans les expériences de caractérisation du transport [Benhabib 2006; Bazer-Bachi 2007]. Compte tenu des solvants utilisés, une attention particulière a été portée à la compatibilité des éléments du montage, tous les polymères de ce montage sont des fluoroélastomères. Nous avons utilisé une pompe péristaltique Masterflex® L/S model 7554-95 munie d'une tête easy-load de type 7518-10, la colonne est en verre avec des embouts en Téflon® de marque Omnifit® de diamètre intérieur 0,7854 cm et de hauteur variable (maximum 10 cm). Le tuyau utilisé était en Viton® de diamètre intérieur 1,6 mm. Dans cette configuration, le débit peut varier de 1,4 à 130 ml.min⁻¹ ; dans notre cas le débit était de 35 ml.min⁻¹.

L'avantage de ce système est d'avoir une circulation entre les grains et donc d'assurer l'homogénéité de la concentration dans le liquide remplissant la porosité inter-grain.

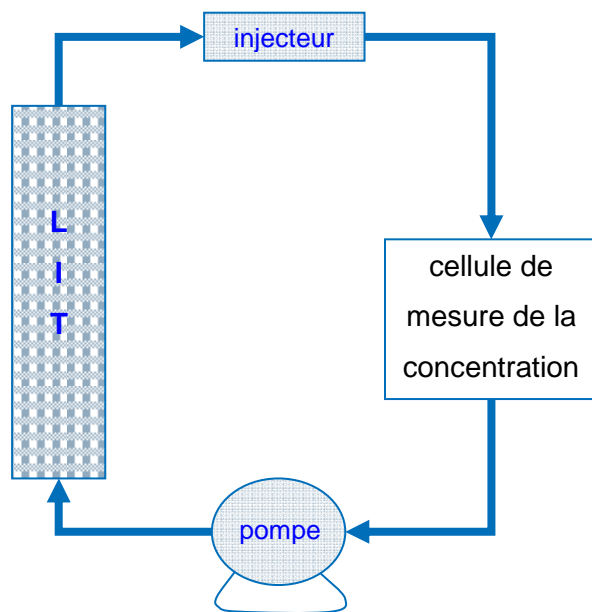


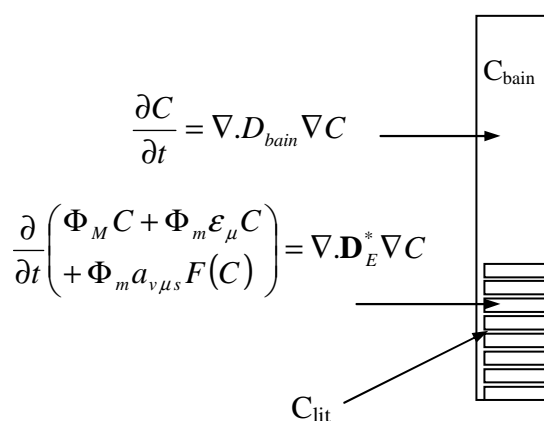
Figure III-2 : Schéma du montage colonne



Figure III-3 : Photo du montage colonne

III-B. Simulation en *batch* : choix du dispositif expérimental

Afin d'avoir une idée du comportement de la concentration dans le montage 1, nous avons construit un modèle simple représentant une cellule UV dans laquelle le fond est rempli d'extrudés. Nous avons pour des raisons d'espace mémoire, considéré l'extrudé comme un milieu continu ayant autant que faire se peut, les mêmes caractéristiques que nos supports.



A l'interface bain-extrudé : égalité des flux

Figure III-5 : Implémentation de la modélisation de la cellule UV

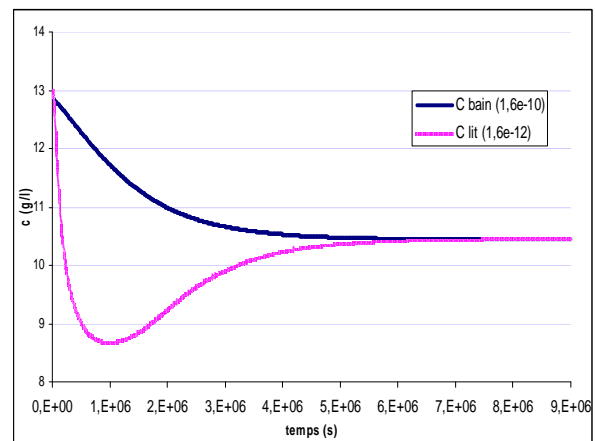


Figure III-4 : Simulation de la concentration dans le bain et dans le lit en fonction du temps pour un rapport entre les coefficients de diffusion (dans le liquide libre et dans le solide considéré comme homogène) de 10^2

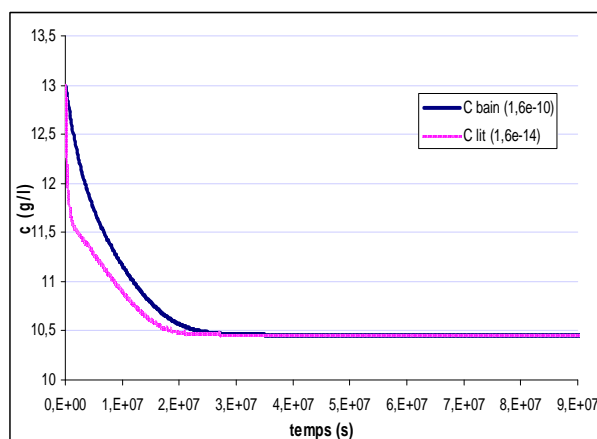


Figure III-6 : Simulation de la concentration dans le bain et dans le lit en fonction du temps pour un rapport entre les coefficients de diffusion de 10^4

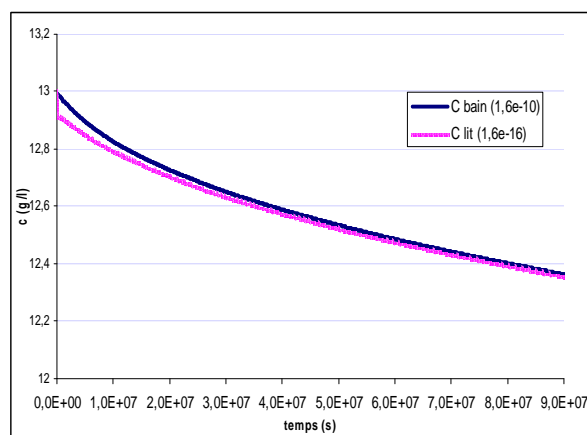


Figure III-7 : Simulation de la concentration dans le bain et dans le lit en fonction du temps pour un rapport entre les coefficients de diffusion de 10^6

Les courbes de simulation (Figure III-4, Figure III-6 et Figure III-7) présentent l'évolution de la concentration dans le bain surnageant (C_{bain}) et de la concentration du liquide autour des grains i.e. dans le lit d'extrudé (C_{lit}). Les résultats montrent que l'effet du lit est gommé lorsque le coefficient de diffusion effectif du milieu poreux est un million de fois plus faible que celui du bain (ie le coefficient de diffusion de nos molécules dans le liquide non contraint). Le bain surnageant n'arrive pas à compenser assez rapidement le départ de matière du bain intergranulaire dû au flux entrant à l'intérieur des grains de support par le seul effet de diffusion. Il apparaît donc qu'il est nécessaire de forcer le système à avoir une concentration uniforme dans le bain surnageant et dans le bain à l'intérieur du lit. Ceci se fait en ayant une circulation du fluide autour des grains ce qui permet un apport de matière par un écoulement de fluide qui est bien plus rapide que par diffusion seule.

III-C. Courbes de cinétique de diffusion

Nous avons effectué les expériences avec le montage colonne contenant une masse d'extrudés d'environ 1,2 g (pesée précisément) pour chaque expérience, en effet, il est important d'avoir la masse précise du support pour déterminer le ratio volume du bain sur volume du support de catalyseur dans les paramètres des modèles. Si l'on regarde globalement les courbes de cinétique de diffusion (Figure III-8), il est clair qu'il y a un effet de taille des molécules. De manière attendue, le PS_0 , qui est la plus petite molécule, atteint plus vite son état d'équilibre que le PS_1 qui atteint lui-même l'équilibre plus rapidement que le PS_2 , qui est la molécule de la plus grande taille.

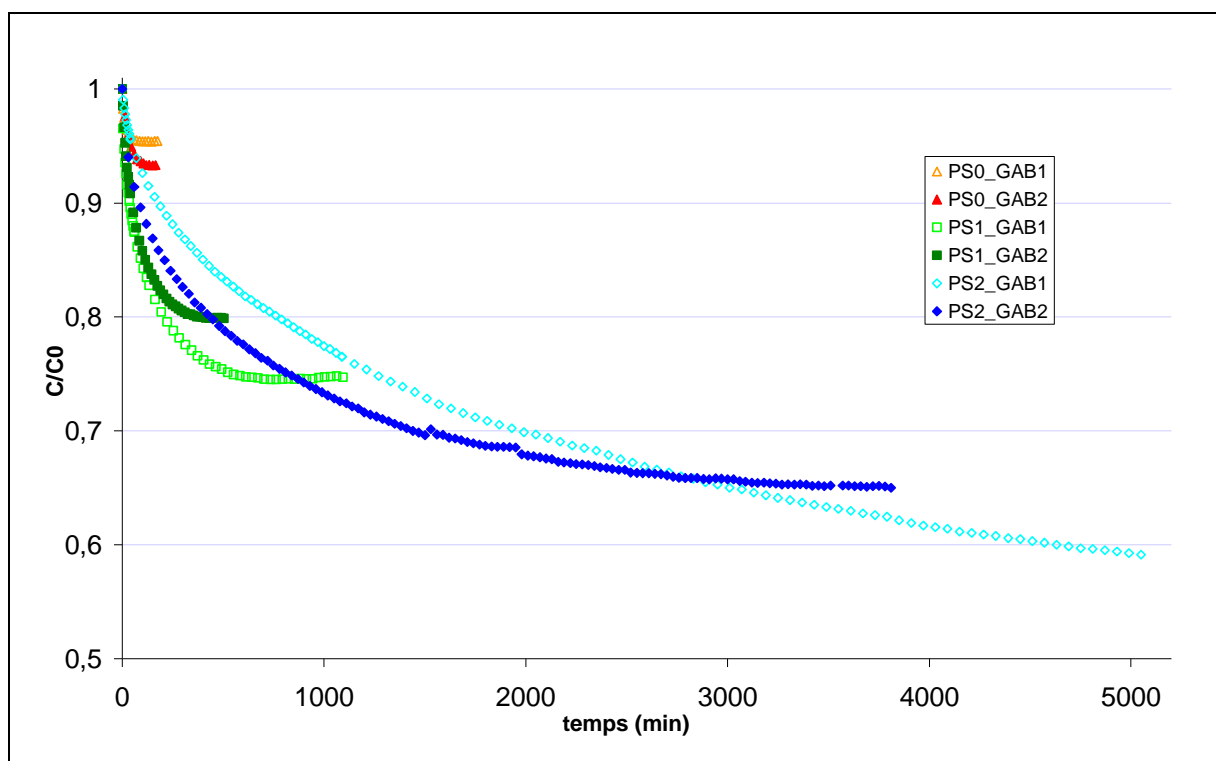


Figure III-8 : Cinétique des 3 molécules dans le CCl_4 pour les 2 supports

La comparaison de la diffusion d'une même molécule sur les deux supports étudiés est un peu moins facile à expliquer. En effet, en fonction de la taille de la molécule, l'importance des paramètres limitant la diffusion dans le support varie. Ces paramètres peuvent être le diamètre des mésopores, l'effet réseau de la macro- ou de la mésoporosité, la taille caractéristique du support voire la taille caractéristique du domaine mésoporeux. Nous voyons, par exemple, que la taille caractéristique du grain de catalyseur n'est pas l'unique facteur d'influence dans l'optimisation du transport d'un catalyseur et que pour les molécules dont l'effet stérique est important, la texture du catalyseur a une influence déterminante (Figure III-10). En fonction de la taille de la molécule sonde, ce n'est pas toujours le même catalyseur qui atteint son état d'équilibre en premier.

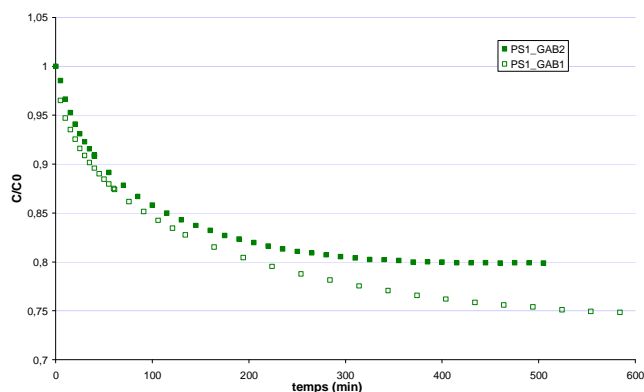


Figure III-9 : Cinétiques de diffusion de PS_1 dans CCl_4 pour GAB1 et GAB2

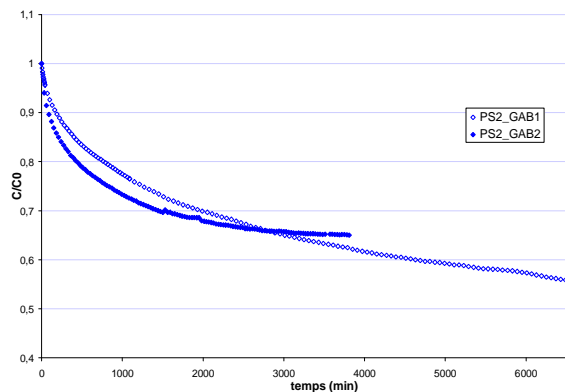


Figure III-10 : Cinétiques de diffusion de PS_2 dans CCl_4 pour GAB1 et GAB2

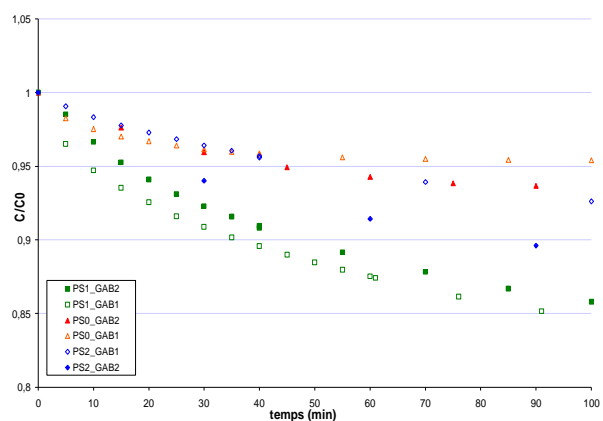


Figure III-11 : Cinétiques de diffusion initiales

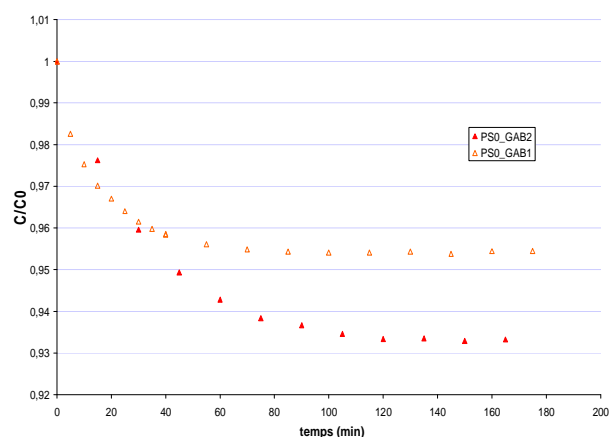


Figure III-12 : Cinétiques de diffusion de PS_0 dans CCl_4 pour GAB1 et GAB2

L'interprétation qualitative n'est donc pas aisée, il est nécessaire d'avoir recours à une modélisation de ce phénomène. La vitesse de décroissance de la concentration dans le bain est clairement liée à la vitesse de progression des molécules sondes dans le catalyseur.

III-D. Simulation des expériences de cinétique

La décroissance de la concentration en molécule sonde du liquide inter-grain des expériences colonnes a été simulée à l'aide des modèles du chapitre II. Rappelons que le premier modèle est un modèle à double porosité dont le domaine mésoporeux a été homogénéisé. Le second modèle est un modèle plus classique considérant le grain de catalyseur comme pseudo-homogène. Le but est d'ajuster les courbes simulées aux points expérimentaux. Dans un premier temps, nous avons effectué une optimisation sur les paramètres d'adsorption et les coefficients de diffusion pour le premier modèle. Pour ce faire, nous avons utilisé la fonction « fminimax » du *toolbox optimization* du logiciel matlab® afin de trouver le minimum d'une fonction résidu (la somme des moindres carrés). Une optimisation sur le coefficient de diffusion effectif du deuxième modèle a été également réalisée en utilisant la fonction « fminsearch » du même logiciel. Pour chaque système molécule-support, les points expérimentaux et les courbes simulées des deux modèles ont été portés sur un même graphique (Cf Figure III-13 à Figure III-18). Ces figures sont présentées en annexe III avec une taille plus grande. Les paramètres optimisés sont consignés dans le Tableau III-1.

Nous avons une superposition presque parfaite des courbes simulées du modèle double milieu et du modèle à une équation. Une légère différence est visible pour la fin de la courbe du système PS_2 -GAB1 (Figure III-18), mais celle-ci (<2%) est comprise dans l'incertitude de mesure expérimentale.

Nous pouvons en conclure que, dans notre cas, les systèmes n'ont pas un comportement double milieu même pour des molécules sondes ayant un rayon de giration proche de la taille des pores (PS_2). Ceci est en accord avec les observations faites au chapitre II lors de l'étude des champs de concentration. Pratiquement cela signifie que les macropores irriguent de façon correcte des domaines mésoporeux suffisamment petits ; et donc que ces deux supports de catalyseurs sont bien conçus comme support d'hydrotraitements des charges lourdes.

Les courbes de simulation se superposent parfaitement aux courbes expérimentales pour le support GAB1. Nous avons un moins bon accord (de l'ordre de 1 à 2 % de différence) pour le début des courbes relatives au GAB2. Cet écart est probablement dû au fait que nous avons considéré le GAB2 comme un cylindre et non comme un trilobe, il est donc logique que nous ayons un écart au début des courbes. Cependant, compte tenu de la faible différence, il n'y a pas lieu de revenir sur cette approximation en utilisant un modèle plus compliqué pour un gain négligeable.

Intéressons nous maintenant à la pertinence des résultats et à l'apport du modèle double porosité par rapport au modèle à une équation qui donnent macroscopiquement les mêmes résultats.

Tableau III-1 : Récapitulation des coefficients de diffusion après optimisation pour les deux modèles testés

Coefficient de diffusion	Double milieu				1 équation
	D_M ($m^2.s^{-1}$)	D_μ^* ($m^2.s^{-1}$)	K_L ($m^3.kg^{-1}$)	q_m ($.10^{-7} kg.m^{-2}$)	D_E^* ($m^2.s^{-1}$)
PS_0 GAB2	4.10^{-10}	$2,8.10^{-11}$	0,1	1,3	$4,9.10^{-11}$
PS_1 GAB2	2.10^{-10}	$1,3.10^{-11}$	1,9	3	$2,3.10^{-11}$
PS_2 GAB2	6.10^{-11}	$0,5.10^{-12}$	2,9	3,4	$4,2.10^{-12}$
PS_0 GAB1	4.10^{-10}	$5,6.10^{-11}$	0,1	1,0	8.10^{-11}
PS_1 GAB1	2.10^{-10}	$1,6.10^{-11}$	1,9	2,8	$2,2.10^{-11}$
PS_2 GAB1	6.10^{-11}	$1,1.10^{-12}$	2,1	3,3	$2,2.10^{-12}$

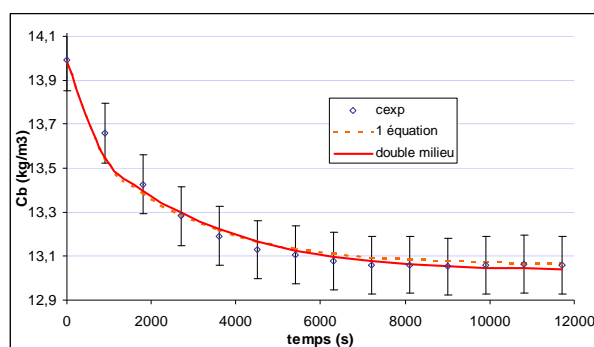


Figure III-13 : Comparaison expérience - simulation pour le système PS_0 CCl_4 GAB2 (barre d'erreur 1 %)

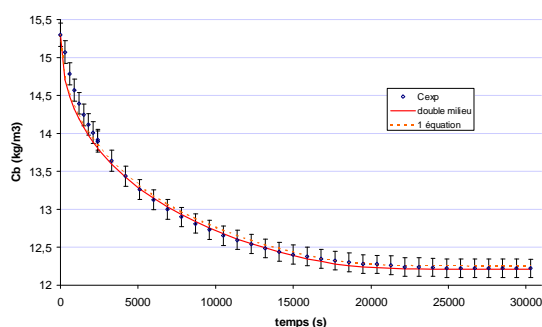


Figure III-14 : Comparaison expérience - simulation pour le système PS_1 CCl_4 GAB2

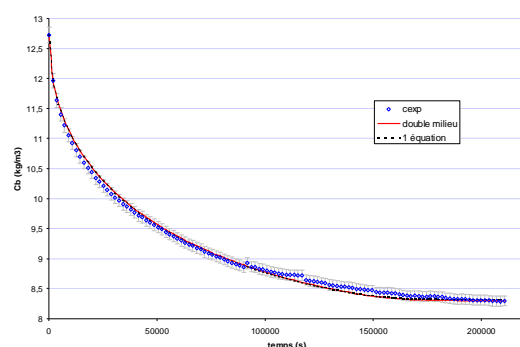


Figure III-15 : Comparaison expérience - simulation pour le système PS₂ CCl₄ GAB2

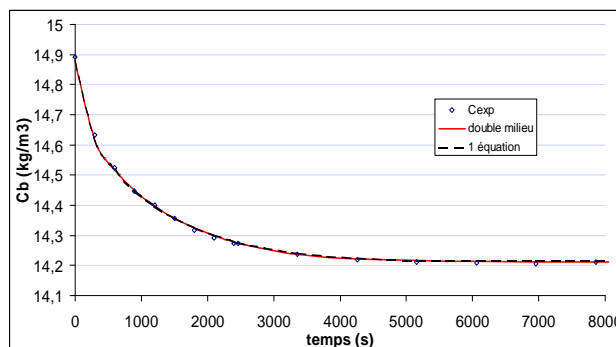


Figure III-16 : Comparaison expérience - simulation pour le système PS₀ CCl₄ GAB1

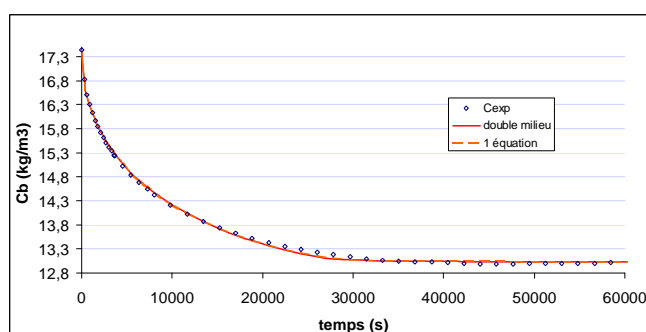


Figure III-17 : Comparaison expérience - simulation pour le système PS₁ CCl₄ GAB1

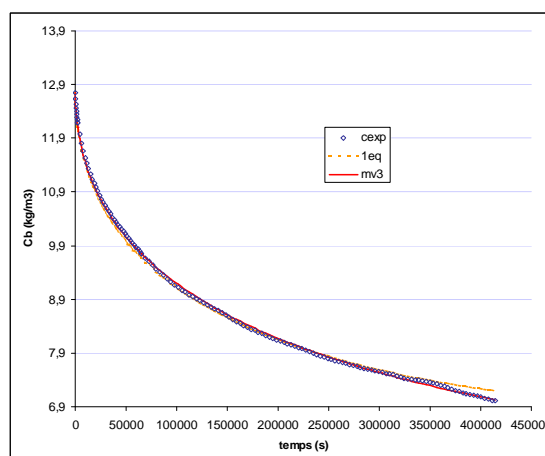


Figure III-18 : Comparaison expérience - simulation pour le système PS₂ CCl₄ GAB1

III-E. Discussion sur les modèles

III-E-1-a. Paramètres d'adsorption K_L et q_m

Les paramètres d'adsorption déterminés par le modèle double porosité (Tableau III-1) pour le support GAB2 sont en parfait accord avec ceux déterminés par mesure faite en *batch*, et décrite au chapitre I (§ I-C). En ce qui concerne le support GAB1, nous avons comme prévu un désaccord avec les paramètres du chapitre I (Rappelons que nous avons placés sur les isothermes d'adsorption du chapitre I, le point d'équilibre des expériences de cinétique). Cependant, nous remarquons que les paramètres sont proches de ceux du GAB2. Ces résultats sont cohérents, car nous avons dans les deux cas une alumine de même structure, toutefois les deux supports n'ont pas forcément les mêmes propriétés de surface, propriétés qui gouvernent le phénomène d'adsorption. Il aurait été intéressant de faire une analyse de surface de ces deux matériaux afin de voir les différences entre les deux supports. Une des explications pour le bon accord observé entre les paramètres d'adsorption du GAB2 et du GAB1 obtenu par la méthode d'ajustement des simulations aux expériences pourrait être le temps de préparation (temps entre la pesée et la mise en contact de la solution et du support). En effet, pour les

expériences de cinétiques de diffusion, le temps de préparaion est beaucoup plus court que pour les expériences de mesure des paramètres d'adsorption. Ajouté à cela le fait que pour les mesures d'adsorption le support est réduit en poudre (ce qui implique la diminution de la longueur caractéristique, et donc du temps de relaxation du système), il en résulte que la surface peut, durant le broyage, adsorber des molécules d'eau.

Les paramètres d'adsorption sont donc déterminés avec une bonne précision en effectuant un ajustement sur les courbes de cinétique de diffusion.

III-E-1-b. Coefficients de diffusion

Nous avons vu que les deux modèles permettaient de rendre compte fidèlement de la décroissance de la concentration du bain lors des expériences de cinétique de diffusion. Comparons maintenant les trois coefficients de diffusion D_M , D_μ^* et D_E^* obtenus avec les deux modèles

implémentés. Pour cela nous avons tracé l'évolution de $\frac{D_\mu^*}{D_{\text{liquide}}}$ et $\frac{D_E^*}{D_{\text{liquide}}}$ en fonction de λ qui est le rapport $\frac{\text{rayon des PS}}{\text{rayon des mésopores}}$.

Le modèle à une équation à l'avantage d'être extrêmement simple et rapide lors des simulations. Cependant, il ne contient qu'une information globale mais pratique pour rendre compte facilement du comportement de notre système. L'avantage du modèle double milieux est qu'il permet de déterminer le coefficient de diffusion dans le domaine mésoporeux, et, à la tortuosité arbitraire du modèle près, le coefficient de diffusion du réseau macroporeux. Cependant, ce modèle est peu sensible au coefficient de diffusion dans la macroporosité D_M , il est nécessaire que sa valeur initiale soit proche de sa valeur physique. Il faut alors disposer d'une mesure de ce coefficient de diffusion. La

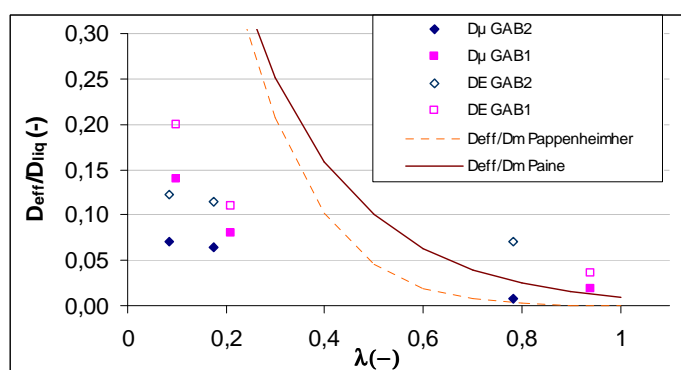


Figure III-19 : $\frac{D_\mu^*}{D_{\text{liquide}}}$ et $\frac{D_E^*}{D_{\text{liquide}}}$ vs λ pour GAB1 et GAB2 – comparaion avec les corrélations de Pappenheimer et Paine

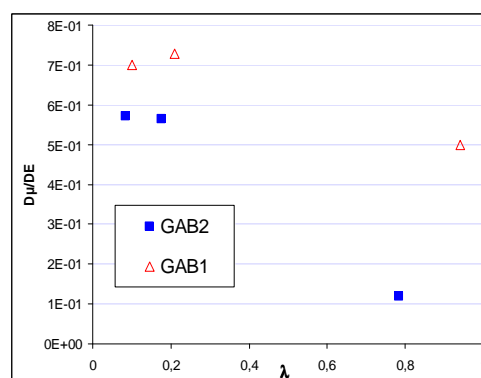


Figure III-20 : $\frac{D_\mu^*}{D_E}$ vs λ pour GAB1 et GAB2

technique de RMN-GCP permet de mesurer facilement et rapidement un coefficient de diffusion moléculaire. A défaut, on peut avoir recours à la formule de Stokes-Einstein pour déterminer celui-ci.

La comparaison (Figure III-19) des valeurs que nous avons obtenues avec des corrélations de la littérature déterminées pour des matériaux mésoporeux n'est pas concluante. Il faut noter que dans ce type de corrélation, le rapport λ est primordial.

Or, comme nous l'avons vu au chapitre I les polystyrènes sont des molécules facilement déformables. Il a été montré dans la littérature qu'un polymère au voisinage de pores cylindriques et rectilignes adopte une conformation dite « en fleur » [Hermesen 2002]. Le polymère change de conformation au fur et à mesure de sa pénétration dans les pores en adoptant la forme d'une fleur dont la queue entre dans la cavité tandis que le reste du polymère se concentre en un bouton. Finalement, il retrouve au sein de la cavité une conformation en pelote statistique (Figure III-21). Une déformation du polymère et donc un changement de taille, va décaler le rapport λ et donc introduire une erreur dans la corrélation. Il faut peut être envisager d'utiliser un coefficient de diffusion non-linéaire, voire une équation de transport différente.

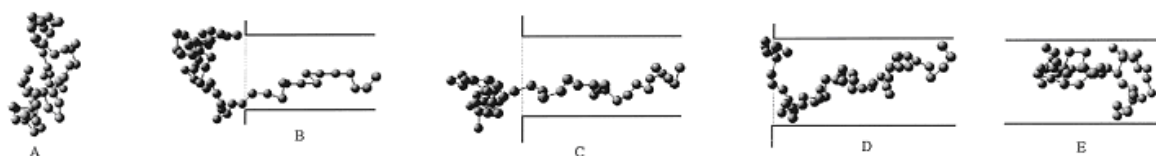


Figure III-21 : Représentation d'un polymère à différents degrés de pénétration dans un pore : (A) dans la solution, (B) à 28 %, (C) 42 %, (D) 89 % et (E) 100% dans le pore [Hermesen 2002]

Nous pouvons remarquer que les coefficients de diffusion D_{μ}^* et D_E sont fortement corrélés (Figure III-20). Ceci implique que le transport est gouverné principalement par la mésoporosité. Nous avons tenté de comparer ces coefficients de diffusion à l'expression développée par Maxwell et Fricke [Maxwell 1873; Fricke, H. 1924]. Partant d'un réseau cubique de particules dispersées dans une phase continue perméable, ils ont déterminé une expression permettant de calculer le coefficient de diffusion dans le milieu hétérogène (D_{eff}) à partir du coefficient de diffusion dans la phase continue seule ($D_{liquide}$) et de la fraction volumique en particule imperméables. Appliquée au cas de notre domaine mésoporeux, la formule est :

$$D_{\mu}^* = D_{eff} = D_{liquide} \frac{2(1 - \epsilon_{\mu})}{2 + \epsilon_{\mu}} \quad \text{éq. III-1}$$

Cette expression est remarquable puisqu'elle ne fait intervenir aucun paramètre ajustable (même pas la taille des domaines mésoporeux). Cette expression peut être étendue au cas de sphères dispersées

perméables pour lesquelles l'espèce diffusante présente un coefficient de diffusion D_μ^* . L'expression devient alors

$$D_E = D_{liquide} \frac{\frac{2}{D_\mu^*} + \frac{1}{D_{liquide}} - 2\Phi_m \left(\frac{2}{D_\mu^*} - \frac{1}{D_{liquide}} \right)}{\frac{2}{D_\mu^*} + \frac{1}{D_{liquide}} + \Phi_m \left(\frac{1}{D_\mu^*} - \frac{1}{D_{liquide}} \right)} \quad \text{éq. III-2}$$

L'évaluation du coefficient de diffusion effectif de la mésoporosité D_μ^* n'est pas concluant, en revanche cette expression permet d'estimer le coefficient de diffusion effectif global D_E . En effet, la Figure III-22 montre que les coefficients de diffusion déterminés par le modèle équilibre local sont proches des valeurs trouvées avec l'expression de Maxwell.

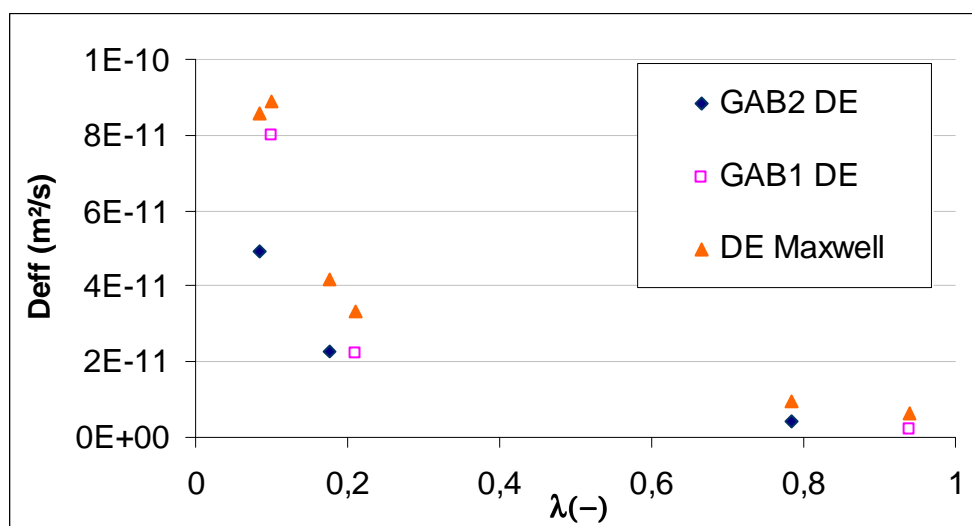


Figure III-22 : Comparaison du coefficient de diffusion effectif global déterminé par l'expression de Maxwell et par le modèle 1 équation

III-F. Comparaison des coefficients de diffusion obtenu par simulation et par RMN-GCP

Nous avons voulu comparer les coefficients de diffusion déterminés par RMN-GCP et les deux coefficients de diffusion obtenus par ajustement des paramètres du modèle. Nous avons représenté tout ces coefficients sur un même graphique pour un support donné (Figure III-23 et Figure III-24). Même si la précision des coefficients de diffusion dans le domaine mésoporeux déterminés par RMN-GCP est faible, nous pouvons tout de même conclure que ces coefficients sont en accord avec ceux obtenus avec le modèle double milieu. Rappelons que la mesure par RMN-GCP est réalisée à

l'équilibre thermodynamique. Le fait que ces coefficients de diffusion sont proches implique que l'hypothèse d'équilibre thermodynamique à la surface du catalyseur de nos modèles est vérifiée.

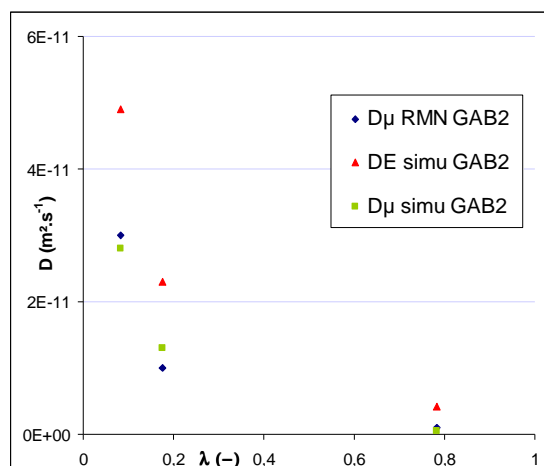


Figure III-23 : Comparaison des coefficients de diffusion déterminés par simulation et par RMN pour GAB2

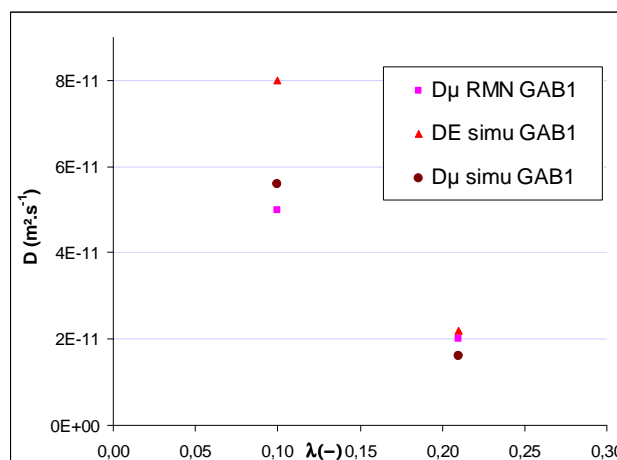


Figure III-24 : Comparaison des coefficients de diffusion déterminés par simulation et par RMN pour GAB1

III-G. Conclusions

Les deux modèles permettent de rendre compte de façon satisfaisante de la décroissance de la concentration du bain. Les coefficients de diffusion des domaines mésoporeux déterminés par RMN-GCP et par ajustement du modèle double milieu sont en accord ce qui valide ce modèle. Nous avons pu mettre en évidence que les supports étudiés ne se comportent pas comme un double milieu. La forte corrélation entre le coefficient de diffusion global du modèle à une équation et le coefficient de diffusion effectif des domaines mésoporeux montre que la texture de la mésoporosité détermine la vitesse de transport dans ces solides bimodaux qui possèdent des domaines mésoporeux de taille de l'ordre de 10 μm . C'est donc cette texture que les fabricants de catalyseur doivent contrôler lors de leur mise au point. La caractérisation de la mésoporosité de ce type de support est donc primordiale. L'utilisation du coefficient de diffusion effectif, qui contient intrinsèquement les informations sur sa texture, est une des voies prometteuses. La détermination de ce coefficient par une mesure de type colonne se révèle être dans ce cas simple, rapide et fiable. Cependant, dans notre étude, le nombre de solides étudiés est trop faible pour mettre en évidence un lien clair entre texture et coefficient de diffusion.

Conclusions et Perspectives

Lors de ces travaux de thèse nous nous sommes intéressés aux liens qui unissaient la texture et les propriétés de transport dans des supports de catalyseurs à double porosité. L'idée était d'utiliser des molécules modèles de différentes tailles pour sonder ces milieux poreux. En interagissant avec la mésoporosité, domaine difficile à caractériser, elles ont accentué plus ou moins le caractère bimodal de ces supports de catalyseur.

Le premier objectif de cette thèse était de mettre au point et d'évaluer des techniques de caractérisation des propriétés de transport de molécules encombrantes dans ces milieux. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux mesures de coefficients de diffusion par RMN-GCP dans un premier temps dans les liquides puis dans les milieux poreux bimodaux. Cette technique est très efficace pour la détermination des coefficients de diffusion moléculaire des polystyrènes dans des liquides non contraints. Les résultats obtenus dans les milieux poreux sont, quant à eux, plus discutables. Les courbes d'atténuation mettent très clairement en évidence deux coefficients de diffusion distincts, correspondant au coefficient de diffusion dans la macroporosité d'une part et au coefficient de diffusion effectif dans les domaines mésoporeux d'autre part. Les temps de diffusion et donc les longueurs de diffusion accessibles expérimentalement ne permettent pas de mettre en évidence la tortuosité de la macroporosité. Ces longueurs de diffusion étant de l'ordre de grandeur de la longueur des macropores, le coefficient de diffusion mesuré dans la macroporosité est très proche de celui mesuré en liquide non contraint. En ce qui concerne la caractérisation du transport dans la mésoporosité, compte tenu de la précision des mesures et du temps nécessaire à son obtention cette technique se révèle limitée pour nos systèmes avec l'appareillage et les séquences RMN-GCP utilisées. Au contraire, le suivi des cinétiques de diffusion s'est avéré plus simple à mettre en oeuvre. La technique utilisée seule permet de caractériser qualitativement la réponse des différents systèmes et de les classer suivant l'ordre de grandeur des temps de relaxation. L'obtention de coefficients de diffusion à partir de ces cinétiques est liée à la mise au point d'un modèle fidèle du transport à l'échelle des grains, second objectif de ces travaux.

En effet, le deuxième objectif était de déterminer des modèles rendant compte fidèlement des propriétés de transport à l'échelle du grain de catalyseur. Trois modèles ont été construits : un modèle de simulation directe à l'échelle des macropores, un modèle mixte à l'échelle des macropores et un modèle macroporeux équilibre local. Ces modèles intègrent tous une adsorption non linéaire de type Langmuir. Le modèle le plus complexe et le plus simple ont été implémentés et comparés. Il s'est avéré que les deux modèles permettaient de simuler fidèlement la décroissance de concentration en molécule sonde dans le bain lors des expériences de cinétique de diffusion en colonne. Ce qui met en évidence que nos systèmes n'ont pas un comportement franchement double milieu. Pour le modèle double milieux, les coefficients de diffusion pour le domaine mésoporeux obtenus par ajustement des

simulations aux courbes de cinétique sont en accord avec les résultats de la RMN-GCP. Les paramètres d'adsorption (K_L et q_m) obtenus par cette méthode correspondent à ceux déterminés par des mesures faites par la méthode des restes. Enfin, le coefficient de diffusion effectif global déterminé avec le modèle équilibre local peut être assez bien relié au coefficient de diffusion effectif des domaines mésoporeux par l'expression de Maxwell.

Le troisième objectif était de faire le lien entre les paramètres texturaux et les propriétés de diffusion dans ce type de supports. Cette dernière partie n'a pas pu être finalisée. En effet, il aurait fallu d'une part sonder un plus grand nombre de solides afin de pouvoir faire varier les différents paramètres texturaux et apprécier leur influence ; d'autre part avoir au moins trois autres molécules sondes en plus de nos trois polystyrènes PS_0 , PS_1 et PS_2 . L'idéal serait d'en avoir deux de tailles intermédiaires entre PS_1 et PS_2 et un autre de taille beaucoup plus grande que le diamètre des mésopores. Cependant, la méthode de détermination des coefficients de diffusion dans les milieux bimodaux par des expériences en colonne est en place et permettra d'accumuler des résultats rapidement. De plus, cette méthode ne nous limite pas à des solvants non hydrogénés imposés par la RMN-GCP. Malgré ces restrictions, nous pouvons tout de même tirer quelques conclusions. Nous avons clairement mis en évidence un effet de la taille des mésopores sur le coefficient de diffusion effectif dans les domaines mésoporeux. Cet effet est assez éloigné des corrélations décrites dans la littérature, l'explication étant probablement la déformation des chaînes de polystyrène lors de leur entrée dans les pores. D'autre part, le fait que ces systèmes ne se comportent pas comme un double milieu indique que la macroporosité irrigue de façon satisfaisante les domaines mésoporeux. Les diamètres des mésopores et la taille des domaines mésoporeux sont donc adaptés pour que le transport dans les domaines mésoporeux ne soit pas limitant.

Pratiquement, à l'issue de ces travaux, nous avons à disposition une méthode simple, fiable et peu coûteuse de détermination des paramètres de transport (coefficient de diffusion et paramètres de Langmuir) pour des catalyseurs bimodaux. L'exploitation des cinétiques par un modèle double milieux permet de caractériser les propriétés de transport dans le réseau macroporeux, dans les domaines mésoporeux et à l'échelle du grain. Cette voie apparaît la plus prometteuse pour poursuivre l'étude des liens texture-propriétés de transport sur ces systèmes.

A l'issue de ces travaux, il serait souhaitable d'améliorer le modèle en faisant des études en multiconstituants. Il serait également intéressant d'intégrer la dépendance en concentration et en température des coefficients de diffusion. Enfin, si nous nous sommes uniquement intéressés au phénomène de transport, il serait nécessaire pour optimiser un catalyseur, d'inclure la réaction chimique dans les modèles. Ainsi, en apportant les améliorations aux modèles proposés, nous pourrions avoir à notre disposition un modèle prédictif du meilleur catalyseur en fonction des charges à traiter, évitant nombre de tests catalytiques coûteux.

Bibliographie

- Ackers, G. K. et Steere, R. L., *Restricted diffusion of macromolecules through agar-gel membranes*, Biochimica et biophysica acta, vol. 59, n° 137, 1962
- Adler, P., *Porous media*, BUTTERWORTH-HEINEMANN, Boston, 1992
- Ahmadi, A. et Quintard, M., *Large-scale properties for two-phase flow in random porous media*, Journal of Hydrology, vol. 183, n° 69, 1996
- Allorio, S., Pispas, S., Siakali-Kioulafa, E., et Hadjichristidis, N., *Hydrodynamic behavior of anionically prepared linear polyisoprenes and polystyrenes in carbon tetrachloride*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, vol. 33, n° 16, p. 2229, 2003
- Anderson, T. B. et Jackson, R., *A Fluid Mechanical Description of Fluidized Beds*, Industrial & Engineering Chemical Fundamental, vol. 6, n° 527, 1967
- Ardelean, I. et Kimmich, R., *The Diversity of B_0 and B_1 Gradient NMR Diffusometry Techniques*, Israel Journal of Chemistry, vol. 43, n° 9, 2003
- Aris, R., *Elementary Chemical Analysis*, ENGLEWOOD CLIFFS, NJ: Prentice-Hall, 1969
- Arribas Picon, S., *Etude de la diffusion et de l'adsorption des asphaltènes dans la porosité des catalyseurs d'hydrotraitement*, Rapport de stage, IFP, 2001
- Auriault, J-L. et Lewandowska, J., *Homogenization analysis of diffusion and adsorption macrotransport in porous media: macrotransport in the absence of advection*, Geotechnique, vol. 43, n° 3, p. 457, 1993
- Auriault, J-L. et Lewandowska, J., *Non-gaussian diffusion modeling in composite porous media by homogenization: Tail effect*, Transport in Porous Media, vol. 21, n° 1, p. 47, 1995
- Auriault, J-L. et Lewandowska, J., *Diffusion non linéaire en milieux poreux*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIB - Mechanics-Physics-Chemistry-Astronomy, vol. 324, n° 5, p. 293, 1997
- Baltus, R. E. et Anderson, J. L., *Hindered diffusion of asphaltenes through microporous membranes*, Chemical Engineering Science, vol. 12, n° 1959, 1983
- Barré, L., *Analyses de Polystyrenes par Diffusion des neutrons*, Note technique, IFP, 2006

- Bazer-Bachi, F., *Etude de l'influence de la rétention chimique sur la diffusion d'espèces anioniques dans les milieux argileux compacts*, Thèse, INPL, France, 2005
- Bazer-Bachi, F., Descostes, M., Tevissen, E., Meier, P., Grenut, B., Simonnot, M-O., et Sardin, M., *Characterization of sulphate sorption on Callovo-Oxfordian argillites by batch, column and through-diffusion experiments*, Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, vol. 32, n° 8-14, p. 552, 2007
- Bear, J., *Dynamics of Fluids in Porous Media*, ELSEVIER, 1972
- Bello, M. S., Rezzonico, R., et Righetti, P. G., *Use of Taylor-Aris dispersion for measurement of a solute diffusion coefficient in thin capillaries*, Science, vol. 266, n° 773, 1994
- Benhabib, K., Simonnot, M-O., et Sardin, M., *PAHs and Organic Matter Partitioning and Mass Transfer from Coal Tar Particles to Water*, Environmental Science and Technology, vol. 40, n° 19, p. 6038, 2006
- Bensoussan, A., Lions, J-L., Papanicolaou, G., *Asymptotic Analysis for Periodic Structures*, North-Holland, Amsterdam, 1978
- Bourgeat, A., Quintard, M., et Whitaker, S., *Eléments de comparaison entre la méthode d'homogénéisation et la méthode de prise de moyenne avec fermeture*, Comptes rendus de l'Académie des sciences, vol. 306, n° série II, p. 463, 1988
- Brenner, H., *Dispersion Resulting from Flow through Spatially Periodic Porous Media*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, vol. 297, n° 81, 1980
- Brownstein, K. R. et Tarr, C. E., *Spin-lattice relaxation in a system governed by diffusion*, Journal of Magnetic Resonance, vol. 26, n° 17, 1977
- Emmett, P. H. et Teller, E., *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, Journal of the American Chemical Society, vol. 60, n° 309, 1938
- Caldwell, C. S. et Babb, A. L., *Diffusion in Ideal Binary Liquid Mixtures*, The Journal of Chemical Physics, vol. 51, 1956
- Callaghan, P. T. et Stepišnik, J., *Generalized Analysis of Motion Using Magnetic Field Gradients*, Advances in Magnetic and Optical Resonance, vol. 19, n° 326, 1996
- Canet, D., Boubel, J-C., Canet Soulas, E., *La RMN Concepts, méthodes et applications*, DUNOD, 2002

- Carbonell, R.G. et Whitaker, S., *Dispersion in Pulsed Systems II: Theoretical Developments for Passive Dispersion in Porous Media*, Chemical Engineering Science, vol. 38, n° 1795, 1983
- Cherblanc, F., Ahmadi, A., et Quintard, M., *Two-medium description of dispersion in heterogeneous porous media: Calculation of macroscopic properties*, Water Resources Research, vol. 39, n° 6, p. 1154, 2003
- Cherblanc, F., Ahmadi, A., et Quintard, M., *Two-domain description of solute transport in heterogeneous porous media: Comparison between theoretical predictions and numerical experiments*, Advances in Water Resources, vol. 30, n° 5, p. 1127, 2007
- Coats, K. H. et Smith, B. D., *Dead-End Pore Volume and Dispersion in Porous Media*, Society of Petroleum Engineers Journal, vol. 4, n° 1, p. 73, 1964
- Combrié, J-P., Méthivier, A., et Uzio, D., *Caractérisation texturale de catalyseurs d'HDM par adsorption-désorption d'azote et chromatographie frontale*, Note Technique DU/AM/MCR N°18, IFP, 1999
- Cosgrove, T. et Griffiths, P. C., *The Critical Overlap Concentration Measured by Pulsed-Field Gradient Nuclear-Magnetic-Resonance Techniques*, Polymer, vol. 35, n° 3, p. 509, 1994
- Cotts, R. M., Hoch, M. J. R., Sun, T., et Markert, J. T., *Pulsed Field Gradient Stimulated Echo Methods for Improved NMR Diffusion Measurements in Heterogeneous Systems*, Journal of Magnetic Resonance, vol. 83, n° 252, 1989
- Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*, Second Edition OXFORD SCIENCE PUBLICATIONS, 1975
- Dagan, G., *The Generalization of Darcy's law for nonuniform flows*, Water Resources Research, vol. 15, n° 1, 1979
- de Gennes, P-G., *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell university, Ithaca (N.Y.), 1979
- de Groot, S.R.; Mazur, P., *Non-equilibrium Thermodynamics*, DOVER PUBLICATIONS, 1984
- Delgove, L., *Etude préliminaire de la diffusion de molécules d'asphaltènes dans des supports de catalyseurs de porosité variable*, Rapport de stage n° 53088, IFP, 2000
- Espinat, D., *Application des techniques de diffusion de la lumière, des rayons X et des neutrons à l'étude des systèmes colloïdaux*, TECHNIP, Paris, 1992

- Fekar, L., *Etude de la diffusion des asphaltenes dans la porosité de catalyseurs d'alumine*, Rapport de stage, IFP, 2002
- Ferry, J.D., *Statistical Evaluation of Sieve Constants in Ultrafiltration*, The Journal of General Physiology, vol. 20, n° 95, 1936
- Fleer, G.J.; Cohen Stuart, M.A.; Scheutjeuns, J.M.H.M.; Cosgrove, T.; Vincent, B., *Polymers at Interfaces*, CHAPMAN AND HALL, London, 1993
- Fleischer, G., *Effect of polydispersity on measuring polymer self-diffusion with the n.m.r. pulsed field gradient technique*, Polymer, vol. 26, n° 1677, 1985
- Fleischer, G. et Staube, E., *Pulsed field gradient n.m.r. measurements and theoretical interpretation of the self-diffusion of polystyrene in solution*, Polymer, vol. 26, n° 2, p. 241, 1985
- Fleischer, G., Zgadzai, O. E., Skirda, V. D., et Maklakov, A. I., *Self-diffusion of polystyrene in solution 1. Experimental results of the NMR pulsed field gradient technique*, Colloid and Polymer Science, vol. 266, n° 3, p. 201, 1988
- Fleischer, G. et Zgadzai, O. E., *Self-diffusion of polystyrene in solution 2. Discussion of experimental results on the basis of the reptation mechanism and entanglements*, Colloid and Polymer Science, vol. 266, n° 3, p. 208, 1988
- Fordham, E. J., Mitra, P. P., et Latour, L. L., *Effective Diffusion Times in Multiple-Pulse PFG Diffusion Measurements in Porous Media*, Journal of Magnetic Resonance, Series A, vol. 121, n° 187, 1996
- Fornasiero, F., Prausnitz, J., et Radke, C., *Multicomponent Diffusion in Asymmetric Systems. An extended Maxwell-Stephan Model for Starkly Different-Sized, segment-accessible chain molecules*, Macromolecules, vol. 38, n° 1364, 2005
- Frey, P.J. ;George, P-L., *Maillages : application aux éléments finis*, HERMES SCIENCE, Paris, 1999
- Fricke, H., *A Mathematical Treatment of the Electric Conductivity and Capacity of Disperse Systems I. the electric conductivity of a suspension of homogeneous spheroids*, Physical Review, vol. 24, n° 575, 1924
- Galvosas, P., Stallmach, F., et Kärger, J., *Background gradient suppression in stimulated echo NMR diffusion studies using magic pulsed field gradient ratios*, Journal of Magnetic Resonance, vol. 166, n° 164, 2004

- Gauden, P. A., Terzyk, A. P., Jaroniec, M., et Kowalczyk, P., *Bimodal pore size distributions for carbons: Experimental results and computational studies*, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 310, n° 205, 2007
- Godefroy, S., *Études RMN de la dynamique des molécules aux interfaces solide-liquide : Des matériaux poreux*, Thèse, Ecole Polytechnique, France, 2001
- Goldman, M., *Quantum Description of High-Resolution NMR in Liquids*, OXFORD SCIENCE PUBLICATIONS, 1988
- Golfier, F., Quintard, M., Cherblanc, F., Zinn, B. A., et Wood, B. D., *Comparison of theory and experiment for solute transport in highly heterogeneous porous medium*, Advances in Water Resources, vol. 30, n° 11, p. 2235, 2007
- Gouy, L. G., *Sur de nouvelles franges d'interférence*, Comptes rendus de l'Académie des sciences, vol. 90, n° 307, 1880
- Gray, W. G., *A derivation of the equations for multiphase transport*, Chemical Engineering Science, vol. 30, n° 229, 1975
- Grillon, B., *Caractérisation texturale de supports de catalyseurs*, Rapport de stage IFP, 2000
- Hahn, E. L., *Spin Echoes*, Physical Review, vol. 80, n° 4, p. 580, 1950
- Håkansson, B., Nydén, M., et Söderman, O., *The influence of polymer molecular-weight distributions on pulsed field gradient nuclear magnetic resonance self-diffusion experiments*, Colloid and Polymer Science, vol. 278, n° 5, p. 399, 2000
- Hermesen, G. F., de Greeter, B. A., van der Vegt, N. F. A., et Wessling, M., *Monte Carlo simulation of partially confined flexible polymers*, Macromolecules, vol. 35, n° 5267, 2002
- Hollewand, M. P. et Gladden, L. F., *Transport heterogeneity in porous pellets –I. PGSE NMR Studies*, Chemical Engineering Science, vol. 50, n° 2, p. 309, 1995
- Jenkel, E. et Rumbach, B., *Adsorption of high polymers from solution*, Z. Elektrochem., vol. 55, n° 612, 1951
- Jeong, S. Y., Bunger, J. W., et Russell, C. P., *Effect of Molecular Size on Intrinsic Reaction Kinetics in Catalytic Hydroprocessing of Shale Oil*, Energy & Fuels, vol. 8, n° 1143, 1994

- Jobic, H., *Diffusion of linear and branched alkanes in ZSM-5. A quasi-elastic neutron scattering study*, Journal of Molecular Catalysis, vol. 158, n° 135, 2000
- Johnson, C. S., *Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy : principles and applications*, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, vol. 34, n° 203, 1999
- Kärger, J., Pfeifer, H., et Heink, W., *Principles and application of self-diffusion measurements by nuclear magnetic resonance*, Advances in Magnetic Resonance, vol. 12, n° 1, 1988
- Kärger, J., Pfeifer, H., et Rudtsch, S., *The Influence of Internal Magnetic Field on NMR Self-Diffusion Measurements of Molecules Adsorbed on Microporous Crystallites*, Journal of Magnetic Resonance, vol. 85, n° 381, 1989
- Kärger, J. et Ruthven, D.M., *Diffusion in zeolites and other microporous solids*, JOHN WILEY & SONS, INC., 1992
- Kimmich, R., *Strange kinetics, porous media, and NMR*, Chemical Physics, vol. 284, n° 253, 2002
- Koopal, L. K., *Effect of polymer polydispersity on the adsorption isotherm*, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 83, n° 116, 1981
- Korb, J-P., Xu, S., et Jonas, J., *Confinement effects on dipolar relaxation by translational dynamics of liquids in porous silica glasses*, Journal of Chemical Physics, vol. 98, n° 3, p. 2411, 1993
- Korb, J-P., Malier, L., Cros, F., Wu, S., et Jonas, J., *Surface Dynamics of Liquids in Nanopores*, Physical Review Letters, vol. 77, n° 11, p. 2312, 1996
- Kortunov, P. V. et Skirda, V. D., *Pseudo-Restricted Self-Diffusion of Molecules in Biporous Structures: Study by Pulsed Field Gradient NMR*, Colloid Journal, vol. 67, n° 5, p. 573, 2005
- Kortunov, P. V., Vasenko, S., Kärger, J., Fé Elia, M., Perez, M., et al., *Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance study of transport properties of fluid catalytic cracking catalysts*, Magnetic Resonance Imaging, vol. 23, n° 233, 2005
- Koutsioubas, A. G., Spiliopoulos, N., Anastassopoulos, D. L., Vradis, A. A., Toprakcioglu, C., et Priftis, G. D., *Adsorption behavior of PS-PEO diblock copolymers on silver and alumina surfaces: A surface plasmon resonance study*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, vol. 2006

- Kyriacou, K. C., Sivaramakrishna, V. V., et Baltus, R. E., *Measurement of oil residual fractions using porous membranes*, Fuel, vol. 67, n° 15, 1988
- Langmuir, I., *The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids*, Journal of the American Chemical Society, vol. 38, n° 11, p. 2221, 1916
- Langmuir, I., *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*, Journal of the American Chemical Society, vol. 40, n° 9, p. 1361, 1918
- Lever, D. A., Bradbury, M H, et Hemingway, S J, *The effect of dead-end porosity on rock-matrix diffusion*, Journal of Hydrology, vol. 80, n° 1-2, p. 45, 1985
- Lide, D.R., *Handbook of Chemistry and Physics*, 78th, CRC Press, 1997
- Lopez-Linares, F., Carbognani, L., Gonzalez, M. F., Sosa-Stull, C., Figueras, M., et Pereira-Almao, P., *Quinolin 65 and violanthrone-79 as model molecules for the kinetics of the adsorption of C7 athabasca asphaltene on macroporous solid surfaces*, Energy & Fuels, vol. 20, n° 6, p. 2748, 2006
- Lynch, J., *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels*, Editions TECHNIP, 2001
- Maklakov, A. I., Khozina, E. V., et Dvoyashkin, N. K., *Magnetic Field Pulse Gradient NMR Determination of Geometric Pore Parameters and Correlation Functions for Forces of Interaction between Molecules of a Liquid and Pore Surface*, Colloid Journal, vol. 58, n° 4, p. 484, 1996
- Marle, C., *Ecoulement monophasiques en milieu poreux*, Revue de l'Institut Français du Pétrole, vol. 22, n° 10, p. 1471, 1967
- Matheron, G., *Les variables régionalisées et leur estimation*, MASSON & CIE EDITEURS, 1965
- Maxwell, J.C., *A Treatise on Electricity and Magnetism*, MacMillan & Co., Oxford at the Clarendon Press, London, 1873
- Medvedevskikh Y.G, Basylyak L.I, et Shibanova O.B., *Adsorption isotherm and conformations of polymer chains at a liquid-solid interface*, Russian Journal of Physical Chemistry, vol. 78, n° 8, p. 1281, 2004
- Meiboom, S. et Meiboom, S., *Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times*, Review of Scientific Instruments, vol. 29, n° 8, p. 688, 1958

- Mieville, R. L., Trauth, D. M., et Robinson, K. K., *Asphaltene characterization and diffusion measurements*, General paper (poster session), ACS, vol. 10-9-1989
- Mitra, P. P., Latour, L. L., Kleinberg, R. L., et Sotak, C. H., *Pulsed-Field-Gradient NMR Measurements of Restricted Diffusion and the Return-to-the-Origin Probability*, Journal of Magnetic Resonance, Series A, vol. 114, n° 47, 1995
- Murray, K. L., Seaton, N. A., et Day, M. A., *Use of Mercury Intrusion Data, Combined with Nitrogen Adsorption Measurements, as a Probe of Pore Network Connectivity*, Langmuir, vol. 15, n° 8155, 1999
- Nortz, R., Baltus, R. E., et Rahimi, P., *Determination of the Macroscopic Structure of Heavy Oils by Measuring Hydrodynamic Properties*, Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 29, n° 1968, 1990
- Ouvrard, S., *Couplage matériau/procédé d'adsorption pour l'élimination sélective d'arsenic présent en traces dans les eaux*, Thèse, INPL, France, 2001
- Piquemal, J., *On the modelling of miscible displacements in porous media with stagnant fluid*, Transport in Porous Media, vol. 8, n° 3, p. 243, 1992
- Prasher, B. D. et Ma, Y. H., *Liquid Diffusion in Microporous Alumina Pellets*, AIChE Journal, vol. 23, n° 3, p. 303, 1977
- Prasher, B. D., Gabriel, G. A., et Ma, Y. H., *Restricted Diffusion of Liquids in Microporous Catalysts*, AIChE Journal, vol. 24, n° 6, p. 303, 1978
- Price, W. S., *Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion. 1. Basic theory*, Concepts in Magnetic Resonance, vol. 9, n° 5, p. 299, 1997
- Price, W. S., *Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion : II. Experimental Aspects*, Concepts in Magnetic Resonance, vol. 10, n° 4, p. 197, 1997
- Quintard, M. et Whitaker, S., *Two-Phase Flow in Heterogeneous Porous Media : The Method of Large-Scale Averaging*, Transport in Porous Media, vol. 3, n° 357, 1988
- Quintard, M. et Whitaker, S., *Transport in Ordered and Disordered Porous-Media .5. Geometrical Results for 2-Dimensional Systems*, Transport in Porous Media, vol. 15, n° 2, p. 183, 1994

- Quintard, M. et Whitaker, S., *Transport in Ordered and Disordered Porous-Media .3. Closure and Comparison Between Theory and Experiment*, Transport in Porous Media, vol. 15, n° 1, p. 31, 1994
- Quintard, M. et Whitaker, S., *Transport in Ordered and Disordered Porous-Media .4. Computer-Generated Porous-Media for 3-Dimensional Systems*, Transport in Porous Media, vol. 15, n° 1, p. 51, 1994
- Quintard, M. et Whitaker, S., *Transport in Ordered and Disordered Porous-Media .1. the Cellular Average and the Use of Weighting Functions*, Transport in Porous Media, vol. 14, n° 2, p. 163, 1994
- Quintard, M. et Whitaker, S., *Transport in Ordered and Disordered Porous-Media .2. Generalized Volume Averaging*, Transport in Porous Media, vol. 14, n° 2, p. 179, 1994
- Quintard, M., Cherblanc, F., et Whitaker, S., *Dispersion in Heterogeneous Porous Media: One-Equation Non-equilibrium Model*, Transport in Porous Media, vol. 44, n° 181, 2001
- Quintard, M., Bletzacker, L., Chenu, D., et Whitaker, S., *Nonlinear, multicomponent, mass transport in porous media*, Chemical Engineering Science, vol. 61, n° 8, p. 2643, 2006
- Quoineaud, A-A. et Leroy, F., *Étude de la diffusion d'hydrocarbures dans des solides poreux*, Rapport interne IFP 58 683, 2005
- Rigby, S. P. et Gladden, L. F., *The Use of Magnetic Images in the Simulation of Diffusion in Porous Catalyst Support Pellets*, Journal of Catalysis, vol. 173, n° 484, 1-1-1998
- Rodts, S., *Etude du passage micro-macro pour le transport par diffusion en milieu poreux. Application aux expériences de RMN-GCP*, Thèse, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, France, 2001
- Rouquerol, F., *Adsorption by powder and porous solid*, ACADEMICS PRESS, London, 1999
- Rouquerol, F., Luciani, F., Llewellyn, P., Denoyel, R., et Rouquerol, J., *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux*, Techniques de l'ingénieur, Analyse et caractérisation, vol. P2, n° P1050, p. 1050.1, 2003
- Rubinstein, J. et Torquato, S., *Flow in random porous media : mathematical formulation, variational principles, and rigorous bounds*, Journal of Fluid Mechanic, vol. 206, n° 25, 1989
- Ruthven, D.M., *Principles of adsorption and adsorption processes*, JOHN WILEY & SONS, 1984

- Sanchez-Palencia, E., *Comportement local et macroscopique d'un type de milieux physiques hétérogènes*, International Journal of Engineering Science, vol. 12, n° 4, p. 331, 1974
- Satterfield, C.N., *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, M.I.T.Press, 1970
- Scacchi, G.; Bouchy, M.; Foucaut, J-F.; Zahraa, O., *Cinétique et catalyse*, Lavoisier TEC&DOC, Paris, 1996
- Seaton, N. A., *Determination of the connectivity of porous solids from nitrogen sorption measurements*, Chemical Engineering Science, vol. 46, n° 8, p. 1895, 1991
- Seebacher, C., Hellriegel, C., Deeg, F-W., et Bräuchle, C. et al., *Observation of Translational Diffusion of Single Terrylenedimide Molecules in a Mesostructured Molecular Sieve*, Journal of Physical Chemistry, vol. 106, n° 5591, 2002
- Simonnot, M-O. et Ouvrard, S., *Multicomponent anion exchange with a resin having weakly and strongly basic groups*, Chemical Engineering Science, vol. 60, n° 7, p. 1849, 2005
- Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., et Siemieniewska, T., *Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems*, International Union Of Pure And Applied Chemistry, vol. 57, n° 4, p. 603, 1985
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., et Siemieniewska, T., *Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems*, International Union Of Pure And Applied Chemistry, vol. 57, n° 4, p. 603, 1985
- Slattery, J. C., *Flow of viscoelastic fluids through porous media*, AIChE Journal, vol. 13, n° 1066, 1967
- Stejskal, E. O. et Tanner, J. E., *Spin diffusion measurements spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient*, Journal of Chemical Physics, vol. 42, n° 288, 1965
- Stilbs, P., *Fourier transform pulsed-gradient spin-echo studies of molecular diffusion*, in NMR Spectroscopy, vol. 19, n° 1, 1987
- Strausz, O. P., Peng, P., et Murgich, J., *About the colloidal nature of asphaltenes and the MW of covalent monomeric units*, Energy & Fuels, vol. 16, n° 4, p. 809, 2002
- Sun, P. Z., Seland, J. G., et Cory, D., *Background gradient suppression in pulsed gradient stimulated echo measurements*, Journal of Magnetic Resonance, vol. 161, n° 168, 2003

- Sun, L. M. et Meunier, F., *Adsorption, Aspects théoriques*, Techniques de l'ingénieur, Génie des procédés, vol. J2, n° J2730, p. J2730.1, 2003
- Tanner, J. E., *Use of the Stimulated Echo in NMR Diffusion Studies*, The Journal of Chemical Physics, vol. 52, n° 5, p. 2523, 1970
- Tanner, J. E., Liu, K. J., et Anderson, J. L., *Proton Magnetic Resonance Self-Diffusion Studies of Poly (ethylene oxide) and Polydimethylsiloxane Solutions*, Macromolecules, vol. 4, n° 586, 1971
- Taylor, G., *Dispersion of Soluble Matter in Solvent Flowing Slowly through a Tube*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, vol. 219, n° 1137, p. 186, 1953
- Taylor, G. ; Krishna, R., *Multicomponent Mass Transfer*, JOHN WILEY & SONS, New York, 1993
- Torrey, H. C., *Bloch Equations with Diffusion Terms*, Physical Review, vol. 104, n° 3, 1956
- Tsai, M. C. et Chen, Y. W., *Restrictive Diffusion under Hydrotreating Reactions of Heavy Residue Oils in a Trickle Bed Reactor*, Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 32, n° 1603, 1993
- Tyurin, V. A. et Maklakov, A. I., *Determination of Some Parameters of a Porous Medium-Liquid System by the Pulsed Field Gradient NMR*, Colloid Journal, vol. 64, n° 2, p. 190, 2002
- Valdés-Parada, F. J., Goyeau, B., et Ochoa-Tapia, J. A., *Diffusive mass transfer between a microporous medium and an homogeneous fluid : Jump boundary conditions*, Chemical Engineering Science, vol. 61, n° 1692, 2006
- Valiullin, R., Kortunov, P. V., Kärger, J., et Timoshenko, V., *Concentration-dependent self-diffusion of liquids in nanopores: A nuclear magnetic resonance study*, The Journal of Chemical Physics, vol. 120, n° 24, p. 11804, 2004
- Van der Beek, G. P., Cohen Stuart, M. A., Fleer, G. J., et Hofman, J. E., *Polymer desorption by monomeric and polymeric displacers, as studied by attenuated total reflection FT-IR spectroscopy*, Macromolecules, vol. 24, n° 3553, 1991
- Vander Linden, C. et van Leemput, R., *Adsorption studies of polystyrene on silica 1. monodisperse adsorbate*, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 67, n° 48, 1978
- Vasenko, S. et Kortunov, P. V., *PFG NMR measurements of tortuosity factors for diffusion in meso- and macropores of FCC catalysts*, Diffusion Fundamentals, vol. 1, n° 2, p. 2.1, 2005

Villiermaux, J., *Génie de la réaction chimique*, TEC & DOC - LAVOISIER, 1993

Weisz, P. B. et Schwartz, A. B., *Diffusivity of Porous-Oxide-Gel—Derived Catalyst Particles*, Journal of Catalysis, vol. 1, n° 5, p. 399, 1962

Whitaker, S., *Diffusion and Dispersion in Porous Media*, AIChE Journal, vol. 13, n° 420, 1967

Whitaker, S., *Introduction to Fluid Mechanics*, KREIGER PUBLISHING COMPANY, Malabar, Florida, 1981

Zimm, B. H. et Georges, A., *The Scattering of Light and the Radial Distribution Function of High*, Journal of Chemical Physics, vol. 16, n° 1099, 1948

ANNEXE I

Cette annexe a pour but de présenter les différentes longueurs caractéristiques d'un trilobe et les relations qui existent entre elles. Un trilobe est formé, comme son nom l'indique, de trois cercles de rayon R_t . Plusieurs paramètres sont nécessaires pour le décrire.

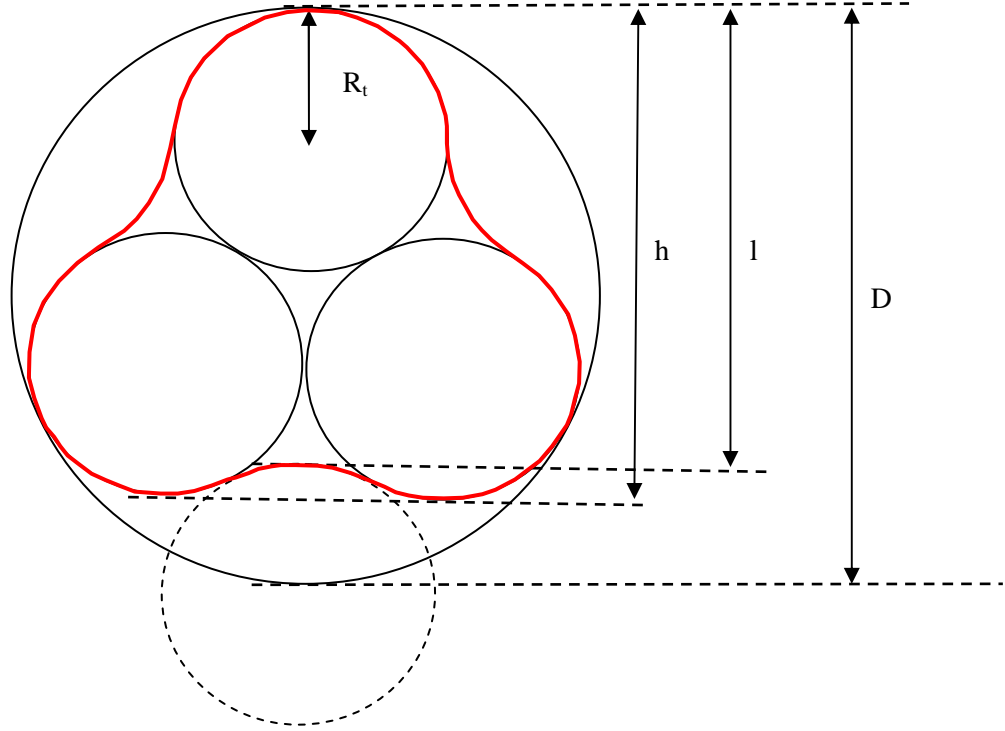


Figure A : schéma d'un trilobe

On peut montrer que l'on a les relations suivantes :

$$h = (2 + \sqrt{3})R_t$$

$$D = \left(2 + \frac{4}{3}\sqrt{3}\right)R_t$$

$$l = 2\sqrt{3}R_t$$

Le rayon du cercle exinscrit au trilobe est :

$$R_{exin} = \frac{D}{2} = \left(1 + \frac{2}{3}\sqrt{3}\right)R_t \approx 2,15R_t$$

Le cercle inscrit est le cercle passant par les 3 centres cercles formant le trilobe, son expression est :

$$R_{ins} = l - \frac{D}{2} = \left(\frac{4}{3}\sqrt{3} - 1\right)R_t \approx 1,31R_t$$

ANNEXE II

Evaluation de la tortuosité

Cette annexe présente la méthode d'évaluation de la tortuosité de la macroporosité pour les modèles de simulation directe à l'échelle des macropores.

La tortuosité est évaluée sur quelques cellules unitaires. On impose une concentration C_1 à gauche et une concentration C_2 à droite. Il n'y a pas de diffusion dans les domaines mésoporeux. Une fois le régime permanent établi, on évalue le flux sur une section.

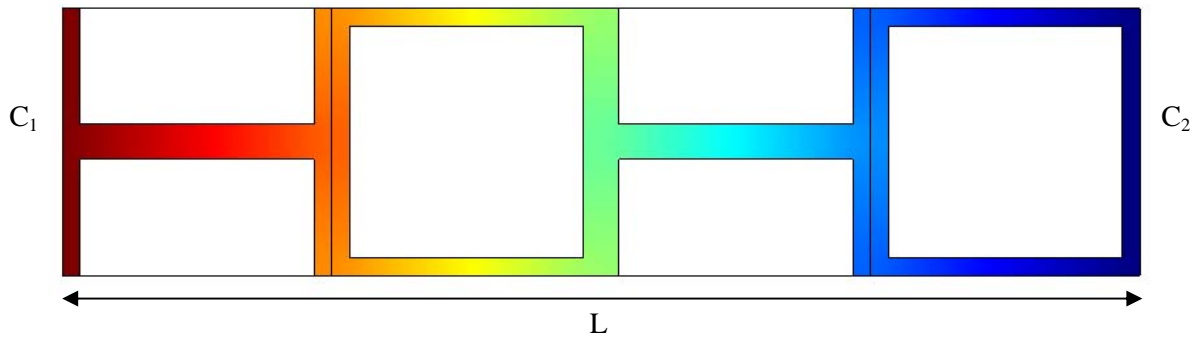


Figure B : Cellule d'évaluation de la tortuosité

Ce flux est égal à :

$$flux = \Phi_M D_M^* \frac{C_1 - C_2}{L}$$

Avec :

$$D_M^* = \frac{D_M}{\tau}$$

On a donc :

$$\tau = \frac{\Phi_M D_M}{flux} \frac{C_1 - C_2}{L}$$

ANNEXE III

Cette annexe présente les courbes expérimentales et simulées des expériences de cinétique de diffusion dans un format plus grand afin qu'elles soient plus lisibles.

Tableau B

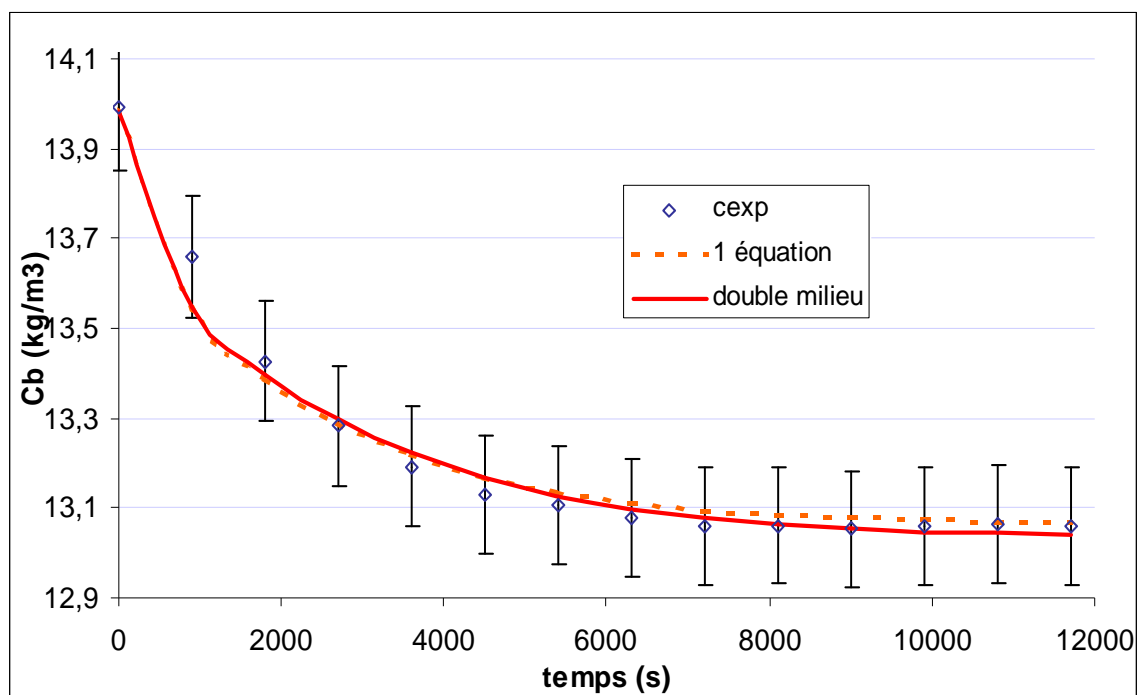


Figure C : comparaison expérience - simulation pour le système PS₀ CCl₄ GAB2 (barre d'erreur 1 %)

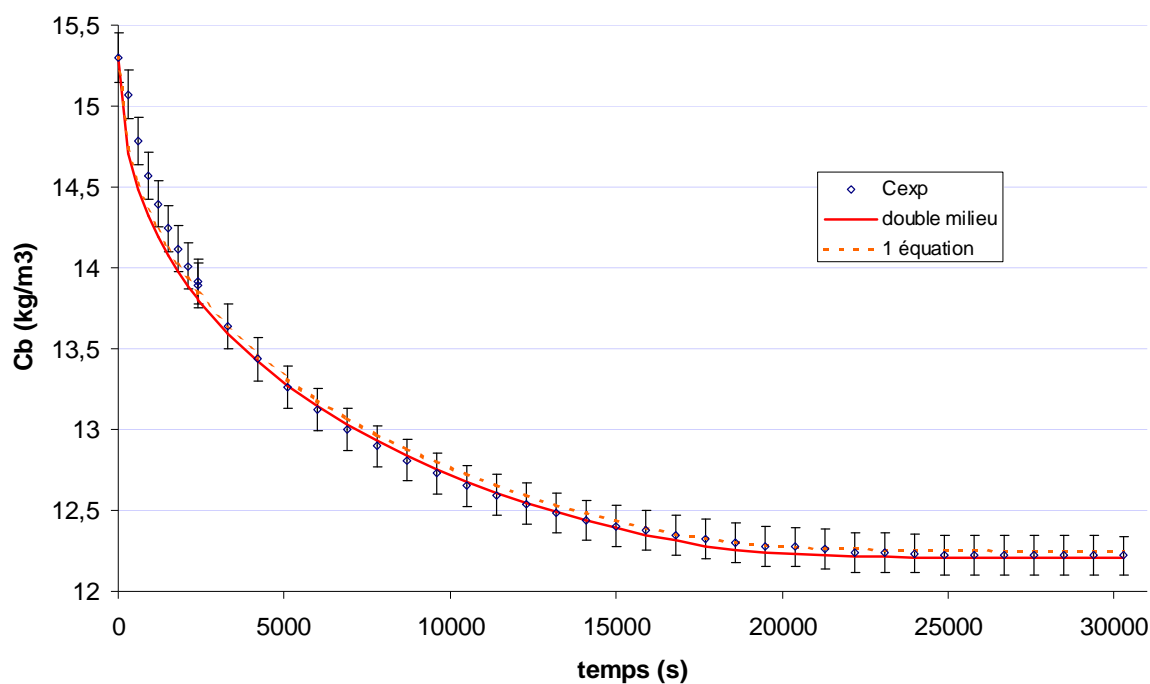


Figure D: Comparaison expérience - simulation pour le système PS₁ CCl₄ GAB2

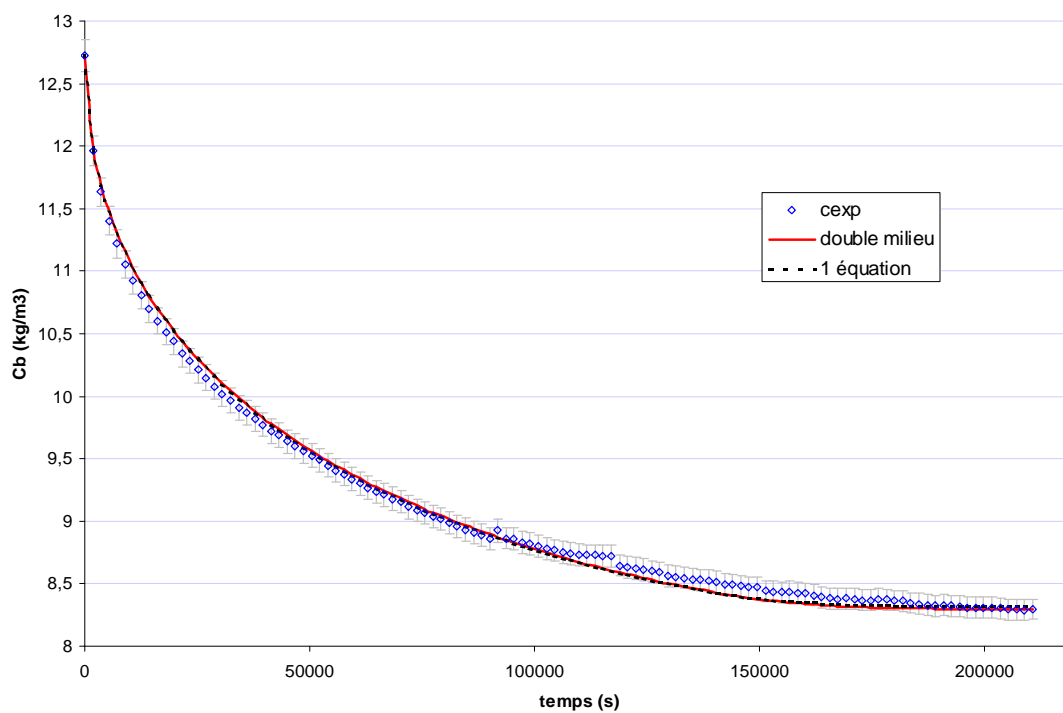


Figure E : Comparaison expérience - simulation pour le système PS₂ CCl₄ GAB2

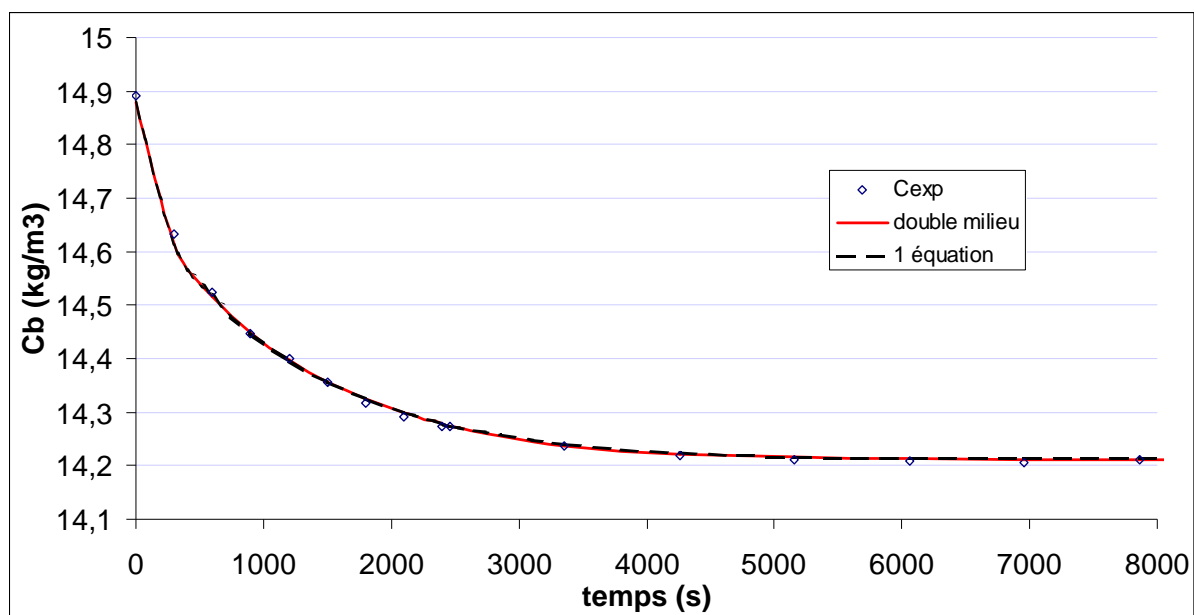


Figure F : Comparaison expérience - simulation pour le système PS₀ CCl₄ GAB1

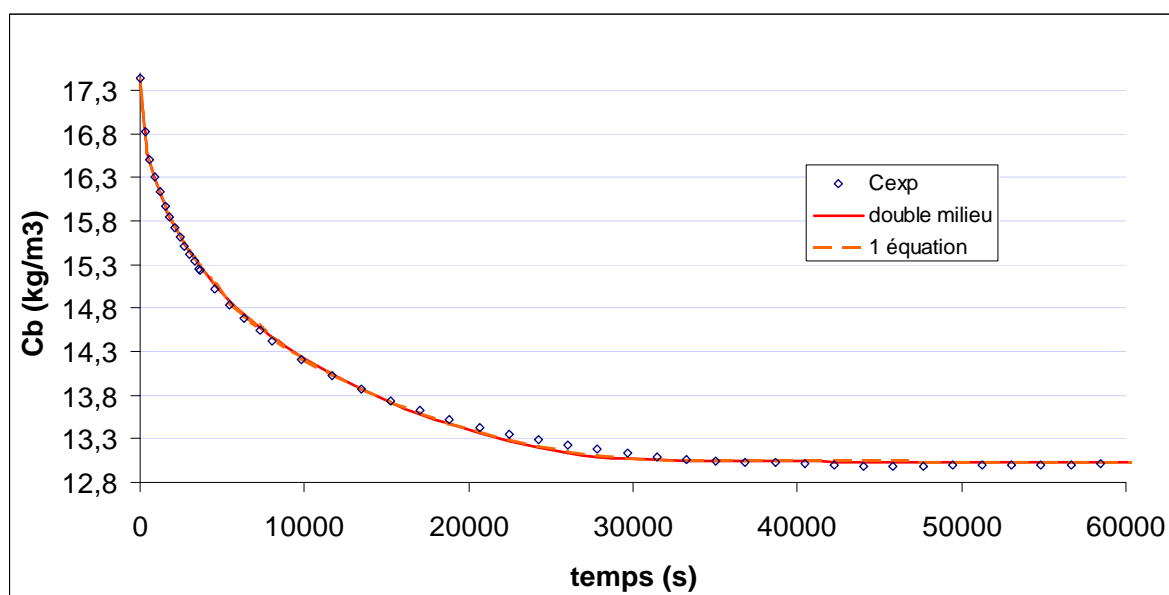


Figure G : Comparaison expérience - simulation pour le système PS₁ CCl₄ GAB1

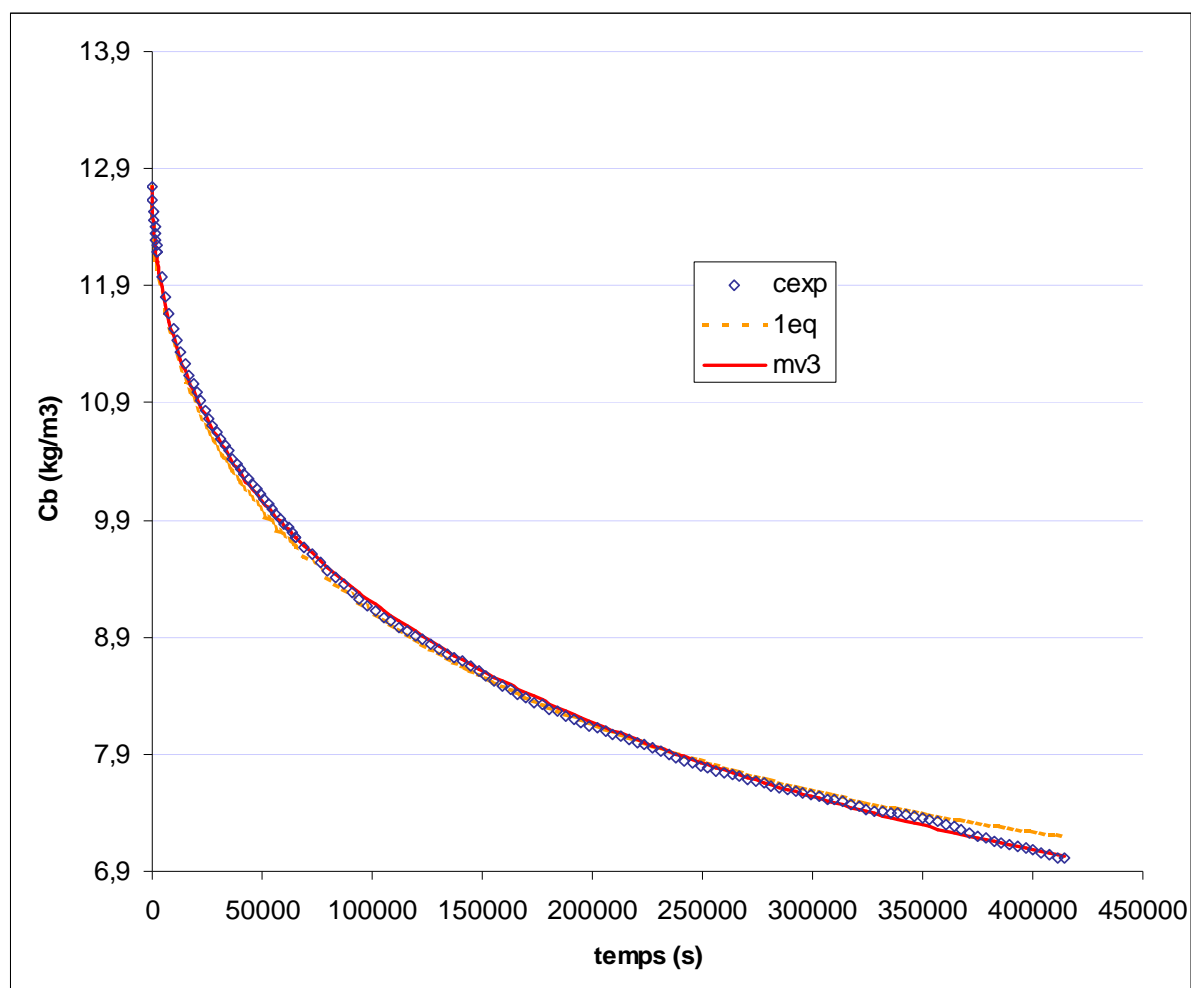


Figure H : Comparaison expérience - simulation pour le système PS₂ CCl₄ GAB1

